

**ALIGNEMENT DE MESOPHASES CRISTALLINES LIQUIDES PAR
CHAMPS MAGNETIQUE ET MECANIQUE**

par

Philippe Roche

thèse présentée au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D)

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, novembre 1997



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-35779-1

Le 16 décembre 1997, le jury suivant a accepté cette thèse dans sa version finale.

Alignement de mésophases cristallines liquides par champs magnétique et mécanique.

Président-rapporteur: M. Carmel Jolicoeur
Département de chimie

Membre: M. Serge Lacelle
Département de chimie

Membre: M. Yue Zhao
Département de chimie

Membre externe: Mme Géraldine Bazuin
Université Laval

SOMMAIRE

Les études présentées dans cette thèse portent sur l'induction, sous l'effet d'un champ extérieur, de l'orientation uniforme des groupes mésogènes dans les polymères cristallins liquides à chaîne latérale (PCLCL). Dans un premier temps, nous avons étudié l'orientation dans un champ magnétique des PCLCL dont la structure était modifiée par la présence d'ions. Grâce à une méthode basée sur le dichroïsme infrarouge, il a été possible de mesurer le développement de l'orientation des différents constituants de ces PCLCL. Les résultats montrent que les groupes ioniques portés par ces échantillons ont une influence importante sur les comportements en orientation magnétique. Notamment, l'orientation maximale des groupes mésogènes induite après un temps suffisamment long diminue avec la concentration d'ions. Nos analyses suggèrent que ce résultat est la conséquence d'un alignement partiel des domaines cristallins liquides. En effet, les agrégats ioniques dans ces ionomères non seulement perturbent l'ordre moléculaire localement, mais aussi augmentent la viscosité du milieu limitant ainsi l'alignement des domaines. D'autre part, les résultats montrent que malgré une forte orientation des groupes mésogènes, les chaînes principales ont une orientation négligeable alors que les bras espaceurs manifestent une orientation importante imposée et dictée par les groupes mésogènes. Dans le second projet, nous avons étudié l'orientation des PCLCL induite par un étirement mécanique en utilisant des polymères modèles formant différentes mésophases. Les résultats obtenus confirment la validité et la généralité d'un mécanisme proposé dans notre laboratoire, lequel est basé sur l'idée que les domaines cristallins liquides réagissent à une force mécanique essentiellement indépendamment des chaînes principales. Sous l'effet d'un étirement, les domaines cristallins liquides, ayant des formes anisotropes dépendant de la nature des mésophases, alignent leur grand axe dans la direction de l'extension, ce qui fait que la direction de l'orientation des groupes mésogènes vis-à-vis de l'étirement est déterminée par l'orientation des groupes mésogènes à l'intérieur des domaines par rapport aux grands axes.

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à l'accomplissement de cette thèse. Je remercie mon directeur de thèse, Yue Zhao, pour son support constant et ses conseils toujours judicieux. Il m'a également transmis sa rigueur scientifique et son sens de l'organisation. Les nombreuses discussions que j'ai eu avec lui m'ont aussi permis d'améliorer de beaucoup mes capacités de communication, aussi bien orale qu'écrite. Pour tout ceci je lui suis grandement reconnaissant.

Je remercie aussi Guoxiong Yuan pour ses précieux conseils techniques et son assistance dans quelques expériences d'alignement dans le champ mécanique ainsi que pour son support moral lors des étapes les plus difficiles de mes recherches.

Enfin je remercie Daniel Keroack pour certains services qu'il m'a rendu et les docteurs S. Lacelle, F. Cau et L. Tremblay pour m'avoir permis d'utiliser l'aimant de leur spectromètre.

Tous les travaux rapportés dans cette thèse n'auraient pu être possible sans l'aide du CRSNG et du FCAR. Leur aide financière est donc grandement appréciée.

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIERES.....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES.....	ix
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1. ORIENTATION DE POLYMERES CRISTALLINS LIQUIDES.....	4
1-1 Introduction des cristaux liquides et des polymères cristallins liquides.....	4
1-2 Induction de monodomaines dans les PCLCL.....	9
1-3 Orientation des PCL dans un champ magnétique.....	15
1-3-1 Aspects théoriques.....	15
1-3-2 Paramètres influençant l'orientation des PCL dans un champ magnétique.....	24
1-3-2-1 Intensité du champ.....	24
1-3-2-2 Température.....	26

1-3-2-3 Paramètres structuraux.....	28
1-3-2-4 Viscosité.....	30
1-4 Orientation des PCL induite par effets mécaniques.....	32
1-4-1 Introduction.....	32
1-4-2 Direction de l'orientation des groupes mésogènes.....	35
1-4-2-1 Description du phénomène.....	36
1-4-2-2 Interprétation de Mitchell.....	37
1-4-2-3 Insuffisance du modèle mettant l'accent sur le couplage.....	40
CHAPITRE 2. METHODES EXPERIMENTALES.....	43
2-1 Synthèse et caractérisation des PCLCL utilisés.....	43
2-1-1 Synthèse de BiPA6.....	46
2-1-1-1 Synthèse du monomère.....	46
2-1-1-2 Polymérisation.....	48
2-1-2 Synthèse de AZO-OCH ₃	49
2-1-2-1 Synthèse du monomère.....	49
2-1-2-2 Copolymérisation.....	52
2-1-3 Techniques de caractérisation.....	52
2-1-3-1 Calorimétrie différentielle à balayage.....	52
2-1-3-2 Microscopie optique polarisante.....	53
2-1-3-3 Spectroscopie infrarouge.....	54
2-1-3-4 Résonance magnétique nucléaire.....	55
2-1-3-5 Chromatographie par perméation de gel.....	55
2-2 Dichroïsme infrarouge.....	55
2-2-1 Principe.....	55

2-2-2 Utilisation du dichroïsme infrarouge pour les PCLCL.....	58
2-2-3 Comparaison du dichroïsme infrarouge avec d'autres méthodes de détermination de l'orientation.....	64
2-3 Méthode expérimentale d'étude de l'orientation de PCLCL dans un champ magnétique.....	66
2-4 Méthode expérimentale d'étude d'orientation de PCLCL par une force d'extension.....	72
 CHAPITRE 3 ORIENTATION DES IONOMERES CRISTALLINS LIQUIDES DANS UN CHAMP MAGNETIQUE.....	77
3-1 Ionomères et ionomères cristallins liquides.....	78
3-1-1 Les ionomères.....	78
3-1-2 Les ionomères cristallins liquides à chaîne latérale.....	82
3-2 Résultats.....	85
3-2-1 Orientation des groupes mésogènes dans le champ magnétique.....	85
3-2-1-1 Comportements généraux	85
3-2-1-2 Aspect cinétique.....	91
3-2-1-3 Orientation maximale.....	92
3-2-1-4 Orientation obtenue en partant de l'état vitreux.....	94
3-2-2 Orientation du bras espaceur.....	96
3-3 Discussion.....	100
3-4 Conclusion.....	111
 CHAPITRE 4 ALIGNEMENT DE MESOPHASES CRISTALLINES LIQUIDES SOUS L'EFFET MECANIQUE.....	113
4-1 Proposition d'un modèle d'alignement des mésophases cristallines liquides sous l'effet d'une force d'extension.....	114

4-2 Etude expérimentale.....	122
4-2-1 Caractéristiques des PCLCL utilisés.....	123
4-2-2 Résultats expérimentaux de l'alignement des différentes mésophases.....	127
4-2-2-1 BiPA6.....	127
4-2-2-2 P6BA-OCH ₃	129
4-2-2-3 AZO-OCH ₃	131
4-2-3 Effet mécanique et effet de surface.....	132
4-3 Discussion.....	142
4-3-1 Alignement des mésophases smectiques.....	143
4-3-2 Alignement des mésophases nématiques.....	144
4-3-3 Orientation des groupes mésogènes nulle.....	148
4-3-4 Orientation de la chaîne principale.....	149
4-4 Conclusion.....	151
CONCLUSION.....	153
BIBLIOGRAPHIE.....	157

LISTE DES TABLEAUX

1. Acronymes, températures et enthalpies de transition et masses molaires moyennes des PCLCL utilisés. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la littérature.....44
2. Valeurs de τ calculées en minutes pour BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5 0.09Na.....92

LISTE DES FIGURES

1. Les principales mésophases que forment les cristaux liquides.....	5
2. Structures des deux types de PCL. Les groupes mésogènes sont représentés par des rectangles.....	7
3. Représentation schématique des structures polydomaine et monodomaine dans les PCLCL.....	11
4. Structure chimique du PCLCL et représentation schématique de la création d'un contraste dans un film de ce PCLCL utile pour le stockage optique.....	13
5. Représentation schématique de l'alignement du monodomaine dans un champ magnétique.....	18
6. Représentation schématique de la disposition des groupes mésogènes dans les PCLCL de type nématiques N_{III} et N_I	38
7. Orientation des groupes mésogènes après étirement dans l'état nématique des deux types de PCLCL pour une même conformation de la chaîne principale.....	38
8. Thermogrammes de BiPA6. La courbe du haut a été enregistrée lors du chauffage et celle du bas lors du refroidissement.....	53
9. Photographies sous polariseurs croisés de P6BA-OCH ₃ dans l'état smectique (gauche) et dans l'état nématique (droite) prises avec un grossissement de 250.....	54
10. Schéma des différents angles intervenant lors de l'absorption de la radiation IR.....	56
11. Orientation des moments de transition des vibrations utilisées pour le calcul des P_2 par rapport à l'axe des groupements de BiPA5.....	58
12. Spectre infrarouge d'un échantillon de BiPA5 non orienté.....	59
13. Dispositif expérimental utilisé pour étudier l'orientation des PCLCL dans un champ magnétique.....	67
14. Spectres infrarouges polarisés d'un film de BiPA5 orienté dans le champ magnétique 30	

minutes à 95 °C. Le spectre du haut a été enregistré avec le champ électrique du faisceau IR parallèle au champ magnétique et celui du bas avec le champ électrique perpendiculaire.....	70
15. $P_{2, \text{més0}}$ d'échantillons de BiPA5 de différentes absorbances totales placés dans le champ magnétique pendant 30 minutes à 92°C.....	71
16. Représentation schématique de l'étirement d'un échantillon de PCLCL sur un film support.....	73
17. Spectres infrarouges polarisés d'un film de BiPA6 étiré à 85 °C. Le spectre du haut a été enregistré avec le champ électrique du faisceau IR perpendiculaire à la direction de l'étirement et celui du bas avec le champ électrique parallèle à cette direction	75
18. Représentation schématique de la zone de mobilité réduite (entourée par la ligne en pointillé) existant au voisinage de l'agrégat ionique dans le poly(styrène-co-méthacrylate de sodium). D'après Eisenberg <i>et al.</i> (57).....	80
19. Thermogrammes de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA-0,09Na. Les courbes ont été enregistrées à la vitesse de 20 °C par minute lors du deuxième chauffage.....	83
20. Évolution de $P_{2, \text{més0}}$ de BiPA5 en fonction du temps dans le champ magnétique à différentes températures. ○: 112 °C, Δ: 105 °C, □100 °C, ∇: 98 °C, ◇: 95°.....	87
21. Évolution de $P_{2, \text{més0}}$ de BiPA5-0,07Na en fonction du temps dans le champ magnétique à différentes températures. □: 85 °C, Δ: 98 °C, ○: 93 °C.....	88
22. Évolution de $P_{2, \text{més0}}$ de BiPA5-0,09Na en fonction du temps dans le champ magnétique à différentes températures. ○: 80 °C, □75 °C, Δ : 70 °C.....	88
23. Variation de $P_{2, \text{max}}$ avec la température d'orientation. ○: BiPA5, Δ: BiPA5-0,07Na, □ BiPA5-0,09Na. Les lignes pointillées représentent les T_{NI} des 3 PCLCL.....	93
24. $P_{2, \text{max}}$ de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na obtenus en orientant les 3 composés en partant de l'état vitreux.....	95
25. Variation avec le temps d'orientation de $P_{2, \text{espaceur}}$ pour BiPA5 à différentes températures. ○: 105 °C, Δ: 100 °C, □95°C.....	97

26. Variation avec le temps d'orientation de $P_{2, \text{espaceur}}$ pour BiPA5-0,07Na à différentes températures. O: 93 °C, Δ: 85 °C.....	98
27. Variation avec le temps d'orientation de $P_{2, \text{espaceur}}$ pour BiPA5-0,09Na à différentes températures. □80 °C, O: 75 °C, Δ: 70 °C.....	98
28. $P_{2, \text{espaceur}}$ en fonction de $P_{2, \text{mésogène}}$ pour les 3 composés.....	99
29. $P_{2, \text{max}}$ de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na en fonction des températures réduites de ces composés.....	102
30. $P_{2, \text{max}}$ de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na en fonction de $(T - T_g)/(T_{NI} - T_g)$	103
31. $P_{2, \text{max}}$ de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na obtenus en partant de l'état vitreux en fonction de la température réduite.....	105
32. Schéma de l'alignement dans le champ magnétique d'un PCLCL de structure polydomaine.....	107
33. Représentation schématique de l'alignement des couches smectiques dans un champ mécanique. Les couches smectiques s'alignent le long du champ dans les deux cas et déterminent l'orientation des groupes mésogènes.....	116
34. Représentation schématique de l'alignement d'un domaine nématique de forme anisotrope dans un champ mécanique. Si le directeur n est parallèle au grand axe du domaine les groupes mésogènes s'orientent parallèlement au champ (a); S'il est perpendiculaire les groupes mésogènes s'orientent perpendiculairement au champ (b).....	117
35. Orientations relatives des directeurs et des grand axes des domaines dans les mésophases nématique 'standard' et nématique ayant des fluctuations smectique A.....	119
36. Paramètre d'ordre après étirement à différentes températures de BiPA6. Δ: chaîne principale, O: groupe mésogène. Les transitions entre les différentes mésophases sont indiquées par les lignes pointillées.....	127
37. Paramètre d'ordre après étirement à différentes températures de P6BA-OCH ₃ . Δ: chaîne principale, O: groupe mésogène. Les transition entre les différentes mésophases sont indiquées par les lignes pointillées.....	130

38. Paramètre d'ordre après étirement à différentes températures de AZO-OCH ₃ . Δ : chaîne principale, O: groupe mésogène. Les transition entre les différentes mésophases sont indiquées par les lignes pointillées.....	131
39. $P_{2, \text{més0}}$ de BiPA6 sur PVA frotté en fonction de la température. O: après induction de l'orientation par l'effet de surface, Δ : après étirement le long de la direction du frottement à la même température.....	134
40. $P_{2, \text{més0}}$ de BiPA6 sur PVA frotté en fonction de la température. O: après induction de l'orientation par l'effet de surface, Δ : après étirement perpendiculairement à la direction du frottement à la même température.....	135
41. $P_{2, \text{més0}}$ de P6BA-OCH ₃ sur PVA frotté en fonction de la température. O: après induction de l'orientation par l'effet de surface, Δ : après étirement le long de la direction du frottement à la même température.....	136
42. $P_{2, \text{més0}}$ de P6BA-OCH ₃ sur PVA frotté en fonction de la température. O: après induction de l'orientation par l'effet de surface, Δ : après étirement perpendiculairement à la direction du frottement à la même température.....	137
43. Epaisseur en microns de films minces de BiPA6 en fonction de leur absorbance à 2230 cm ⁻¹	139
44. Paramètre d'ordre des composants de films de BiPA6 d'absorbance 0.05 à 2230 cm ⁻¹ après étirement à différentes températures. Δ : chaîne principale, O: groupe mésogène.....	140
45. Paramètre d'ordre de films minces de BiPA6 étirés à 100 °C en fonction de leur absorbance totale. Δ : chaîne principale, O: groupe mésogène.....	141
46. Représentation schématiques des deux types de domaines nématiques pouvant exister au delà de la transition smectique A - nématique et en dessous de T_{NI} . En A la transition est du second ordre, ΔH est faible donc la structure de la mésophase est semblable à celle de la mésophase smectique A et en B la transition est du premier ordre, ΔH est élevée et donc il n'y a pas une telle similarité et le directeur est parallèle au grand axe.....	145

47. Transformation donnant lieu à des domaines n'ayant pas de grand axe. Ici il s'agit de la transition nématique réentrant - smectique A.....148
48. Conception d'un nouveau type de dispositif électro-optique pouvant être produit à l'aide de la technique d'obtention de monodomains de films de PCLCL par étirement. Le film de PCLCL est représenté en noir et les films de polymères conducteurs en.....156

INTRODUCTION

Les polymères cristaux liquides (PCL) font l'objet de beaucoup de recherches depuis quelques années car ils ont des applications, potentielles ou déjà existantes, dans des secteurs en fort développement comme les écrans digitaux, l'électronique et le stockage optique de données (1, 2). On assiste pour cette raison à un nombre considérable de synthèses de systèmes polymériques cristallins liquides de tous types (3-5). Dans tous ces systèmes la structure cristalline liquide se superpose à celle du système polymérique et le composé résultant a des propriétés provenant de cette superposition qui peuvent être fort différentes des propriétés de chacune des deux structures s'il y a un fort couplage entre celles ci. Quel que soit le PCL d'intérêt, il existe une exigence pour ses applications. Cette exigence est la présence d'une orientation uniforme des groupes cristallins liquides dans l'échantillon entier. Une telle orientation est à l'origine des propriétés anisotropes des PCL qui font leur intérêt (on parle aussi d'une orientation macroscopique pour la différencier de l'ordre moléculaire existant intrinsèquement dans les cristaux liquides à l'échelle microscopique). Comme les cristaux liquides de faible masse molaire, les groupes cristallins liquides des PCL peuvent être orienté relativement aisément sous l'effet d'un champ extérieur grâce à la structure ordonnée et à la fluidité qui caractérisent les cristaux liquides. En raison de leur nature polymérique leur état physique rend tout processus d'orientation plus lent mais on peut cependant induire cette orientation uniforme indispensable dans les PCL. Les forces extérieures connues pour obtenir cette orientation uniforme proviennent d'un champ électrique, d'un champ magnétique, des effets mécaniques, et des effets de surface. Bien qu'il y ait de nombreuses études qui ont utilisé ces forces pour induire l'orientation uniforme dans les PCL et qui ont révélé l'influence de plusieurs paramètres structuraux et autres sur les processus d'orientation, il y a peu d'études qui visent à comprendre les mécanismes des processus d'orientation ainsi que leur cinétique. Le but des recherches décrites dans cette thèse est de faire avancer les connaissances fondamentales sur les phénomènes d'orientation dans les PCL, plus précisément dans les

polymères cristaux liquides à chaîne latérale (PCLCL), dont les groupes cristallins liquides - les groupes mésogènes - sont attachés à la chaîne principale en tant que groupements latéraux.

Dans cette thèse, nous allons présenter deux études sur l'orientation des PCLCL : la première est consacrée à l'orientation dans un champ magnétique, et la deuxième porte sur l'orientation induite par une force mécanique. Dans la première étude, nous avons utilisé des PCLCL dont les phases cristallines liquides - les mésophases - et ainsi leur microstructure orientée ont été modifiées par la présence d'agrégats ioniques. Nous avons réalisé une étude systématique de leur degré et de leur cinétique d'orientation dans un champ magnétique, les résultats étant comparés au PCLCL non modifié. Grâce à la mise au point d'une procédure expérimentale permettant l'utilisation du dichroïsme infrarouge pour suivre l'orientation magnétique, nous avons pu en effet mesurer le degré d'orientation des différents constituants de ces PCLCL après différents temps dans le champ magnétique. L'analyse des résultats de cette étude nous a permis d'en déduire des conclusions sur les effets de la modification de la structure des PCLCL sur leur processus d'orientation magnétique.

Lors de la deuxième étude, nous avons essayé d'approfondir les connaissances sur les mécanismes impliqués au cours de l'alignement des PCLCL par une force mécanique. En effet, ces mécanismes étaient jusqu'à maintenant mal compris. Nous avons surtout tenté de comprendre les interactions entre les réactions des chaînes principales et des groupes mésogènes sous l'effet d'une force d'extension. Nous avons synthétisé des PCLCL formant différentes mésophases et, à l'aide d'une technique récemment développée dans notre laboratoire (6), nous avons pu étirer les films de ces PCLCL modèle lorsqu'ils se trouvaient dans différentes phases. Toujours avec le dichroïsme infrarouge, nous avons ensuite déterminé l'orientation des groupes mésogènes et celle des chaînes principales. Cette étude nous a permis d'examiner le bien fondé d'un nouveau mécanisme de l'alignement des mésophases dans les PCLCL, lequel prévoit notamment que la direction de l'orientation des groupes mésogènes par rapport à la direction d'étirement est déterminée par l'alignement des domaines

cristallins liquides qui, ayant des formes anisotropes, ont différentes orientations relatives entre les grands axes des domaines et l'ordre moléculaire à l'intérieur de ces derniers.

Cette thèse est composée de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous allons décrire les différentes notions de base sur les PCL, les problèmes posés par leurs applications potentielles, en particulier celui de l'induction d'un monodomaine caractérisé par une orientation uniforme des groupes mésogènes. Nous allons aussi donner un résumé des connaissances sur l'influence des différents paramètres, structuraux et autres, sur l'orientation des PCL dans les deux types de champ que nous avons étudié, soit le champ magnétique et le champ mécanique. Dans le second chapitre seront décrites toutes les méthodes expérimentales employées pour réaliser la synthèse des PCLCL utilisés, leur caractérisation, leur orientation dans les champs magnétique et mécanique, et les mesures de l'orientation induite dans les PCLCL par la technique du dichroïsme infrarouge. Dans le troisième chapitre, nous discuterons les résultats obtenus sur l'orientation des PCLCL contenant des ions dans un champ magnétique. Dans le quatrième chapitre, nous décrirons d'abord le nouveau mécanisme proposé pour l'alignement des différentes mésophases sous l'effet de forces mécaniques. Les résultats obtenus avec trois PCLCL modèle seront ensuite présentés et confrontés au mécanisme dans nos analyses. Enfin ces quatre chapitres seront suivis d'une conclusion générale sur l'ensemble des études présentées dans cette thèse.

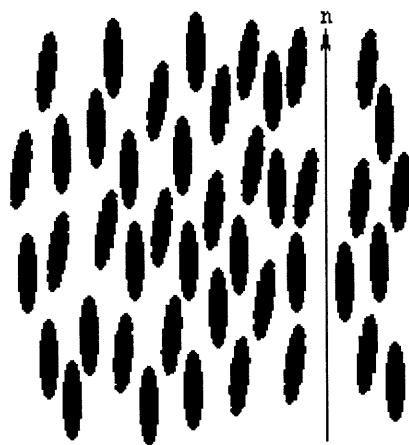
CHAPITRE 1

ORIENTATION DES POLYMERES CRISTALLINS LIQUIDES

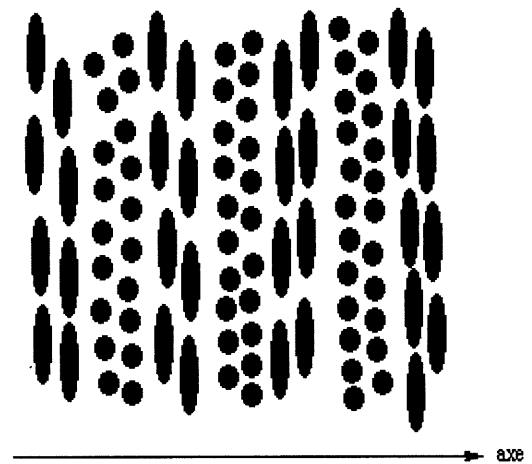
1-1 Introduction des cristaux liquides et des polymères cristallins liquides

L'état cristallin liquide est un état physique intermédiaire entre l'état liquide où les molécules sont totalement désordonnées et l'état cristallin dans lequel elles sont ordonnées dans les trois dimensions. Les molécules qui constituent les cristaux liquides classiques ont la forme d'un barreau et sont dénommées des groupes mésogènes. Elles sont en général constituées d'au moins deux cycles aromatiques liés entre eux par un groupement fonctionnel ou une liaison simple qui forment un ensemble rigide. Au moins une chaîne flexible, généralement alkyle, est greffée à une des extrémités du groupe mésogène tandis qu'à l'autre extrémité est fixé un groupe terminal qui a une grande influence sur les propriétés physiques du cristal liquide. Le grand axe de ces groupes mésogènes est en moyenne parallèle à un axe local qu'on appelle le directeur et qu'on note n . Dépendant du type de phase cristalline liquide, ou mésophase, le directeur local peut varier dans l'espace de différentes façons. Dans ce qui suit vont être décrites les phases les plus importantes. Comme la figure 1 l'illustre schématiquement, dans une phase nématique les molécules n'ont qu'un ordre orientationnel, c'est à dire que comme on a vu plus haut leur grand axe est en moyenne parallèle au directeur local mais leur centre de gravité ont une position aléatoire. Dans une phase smectique les groupes mésogènes possèdent en plus un ordre positionnel car ils s'empilent selon des plans: la position des centres de gravité des groupements n'est plus aléatoire. Il y a deux types de phases smectiques qui sont observées le plus souvent: les smectiques A dans lesquelles le directeur d'une couche est parallèle à la normale à la couche et les smectiques C où il fait avec celle-ci un angle. Enfin dans les phases choléstériques le directeur s'enroule autour d'un axe perpendiculaire de façon hélicoïdale. Dans la figure 1, on voit un cristal liquide choléstérique dont l'axe autour duquel s'enroule le directeur est horizontal. Dans certaines phases choléstériques les groupes

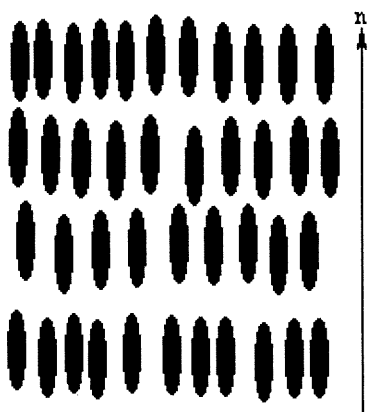
mésogènes n'ont qu'un ordre nématique alors que d'autres ont des structures en couches de type smectique C avec un directeur qui s'enroule également de façon hélicoïdale autour de l'axe de la phase; on les appelle par abus de langage des phases smectiques C*.



Nématique



choléstérique



Smectique A



Smectique C

Figure 1. Les principales mésophases que forment les cristaux liquides.

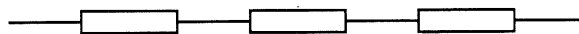
Il y a deux catégories de cristaux liquides: les cristaux liquides lyotropes qui forment des mésophases en présence d'un solvant et les cristaux liquides thermotropes qui en forment à l'état pur. Pour ces derniers, l'existence des différentes mésophases est déterminée par la

température. S'il n'y a pas de phénomène de décomposition thermique, lorsque la température est suffisamment élevée l'agitation thermique est telle que les molécules sont totalement désordonnées: elles sont dans l'état isotrope. Généralement un refroidissement à partir de l'état liquide provoque à une température dite de transition nématique - isotrope l'apparition spontanée d'une phase nématique, le phénomène est exothermique. Il se peut que si la température diminue encore une seconde transition survienne faisant apparaître une mésophase plus ordonnée. Ainsi de nombreux composés forment une phase nématique à température élevée et des phases smectiques à température plus basse dans lesquelles l'ordre est plus élevé. Certains forment directement des phases smectiques quand on les refroidit de l'état liquide. Enfin aux températures les plus basses le composé devient solide.

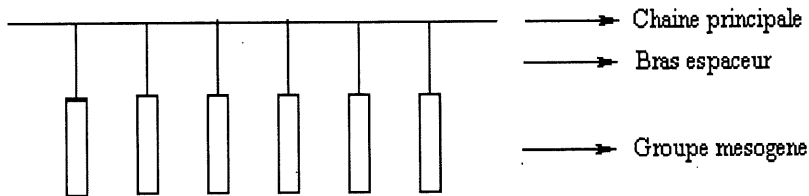
Comme ils sont dans un état physique intermédiaire entre le solide et le liquide, les cristaux liquides sont plus ou moins fluides. L'addition de ces deux propriétés de fluidité et d'ordre fait que les groupes mésogènes d'un cristal liquide peuvent être facilement alignés uniformément, c'est à dire à l'échelle macroscopique, dans une direction sous l'effet d'un champ extérieur, notamment un champ électrique ou magnétique car ils possèdent une anisotropie de polarisabilité électrique ou de susceptibilité magnétique (7). Pour ces mêmes raisons les groupes mésogènes d'un cristal liquide peuvent être aussi alignés par un champ mécanique et également par des effets de surface (2). Les cristaux liquides orientés uniformément possèdent des propriétés anisotropes, comme par exemple la biréfringence, qui sont nécessaires pour de nombreuses applications, notamment les écrans digitaux. En effet, un film de cristal liquide orienté uniformément placé entre deux polariseurs croisés apparaît noir si l'un des polariseurs est parallèle au directeur alors qu'il apparaît translucide s'il ne possède pas cette orientation uniforme. Le contraste ainsi créé entre des zones du film ayant des orientations différentes permet d'obtenir un affichage numérique.

Les premiers composés connus formant des mésophases étaient des molécules de faible masse molaire. On a ensuite développé des polymères cristallins liquides. Ils se divisent en deux types: les polymères cristallins liquides à chaîne principale (PCLCP) et les polymères

cristallins liquides à chaîne latérale qui ont été synthétisés en second (8). Comme le montre schématiquement la figure 2, dans les premiers le groupe mésogène fait partie de la chaîne du polymère et dans le second il est lié à la chaîne en tant que groupe latéral. Dans le cas des PCLCP, l'existence d'un bras espaceur, même réduit à un simple atome d'oxygène, liant entre eux les groupes mésogènes est essentielle sinon le composé ne forme qu'une phase cristalline. Dans le cas des PCLCL, le rôle du bras espaceur est de découpler le groupe mésogène de la perturbation de la chaîne principale pour qu'un ordre cristallin liquide puisse exister. Il existe cependant au moins un PCLCL qui n'a pas de bras espaceur (2). Par conséquent, on conçoit que dans ces composés le pourcentage massique des parties rigides peut être très important, de l'ordre de 80 % pour les PCLCP et de 65 % pour les PCLCL. Inversement le pourcentage minimale peut tourner autour de 45 % dans les deux types de PCL.



Polymère cristallin liquide à chaîne principale



Polymère cristallin liquide à chaîne latérale

Figure 2. Structure des deux types de PCL. Les groupes mésogènes sont représentés par des rectangles.

Les cristaux liquides polymériques ont plusieurs avantages sur les cristaux liquides de faible masse utilisés dans les écrans digitaux actuels. Le premier avantage est qu'ils offrent une plus

grande flexibilité et une plus grande facilité pour la mise en forme du matériau. Le deuxième avantage est que l'orientation uniforme des groupes mésogènes dans ces matériaux peut être conservée sans l'effet du champ extérieur en refroidissant le PCL en dessous de sa température de transition vitreuse (T_g). En effet comme les PCL ont un caractère amorphe leur solidification n'entraîne pas de grand réarrangements des groupements et leur orientation est donc conservée. Il est par conséquent possible d'analyser à posteriori l'effet d'une contrainte extérieure sur un PCL, à la différence des cristaux liquides de faible masse molaire. Cette anisotropie conservée en l'absence d'un champ extérieur donne aux PCL des propriétés intéressantes en vue d'applications commerciales. Par contre l'existence de la chaîne du polymère a aussi des effets perturbant car elle a spontanément tendance à former une pelote statistique désordonnée incompatible avec un ordre quelconque. La chaîne empêche donc l'obtention d'un alignement maximal des groupes mésogènes dans un champ extérieur et ralentit également le processus d'orientation (1). Ces inconvénients peuvent être amoindris en plaçant des bras espaceurs flexibles comme des groupes n hexyle entre la chaîne et les groupes mésogènes (figure 2). Ces bras espaceurs permettent de découpler les mouvements de la chaîne principale et des groupes mésogènes. Les groupes mésogènes peuvent donc s'orienter dans l'espace beaucoup plus facilement que s'ils étaient directement liés à la chaîne. Mais cette contrainte due à la chaîne n'est jamais entièrement supprimée.

Les PCLCP ont trouvé des applications diverses. La plus spectaculaire est celle dans les matériaux de haut module (2). En effet, la rigidité d'un ensemble de chaînes orientées dans la même direction est élevée. Il n'est donc pas étonnant que des matériaux ayant une telle structure aient de bonnes propriétés mécaniques. Pour produire de telles structures il suffit de placer le PCLCP dans son état cristallin liquide en le dissolvant et de déformer l'échantillon à l'aide d'un cisaillement ou d'une extension. On obtient ainsi des fibres dont les chaînes rigides sont très fortement alignées dans la direction de l'étirement. Le refroidissement du composé laisse la structure inchangée. En utilisant ce mode opératoire avec certains PCLCP on obtient des matériaux qui ont des modules d'élongation supérieurs aux fibres de carbone les plus résistantes. Les PCLCP sont aussi utilisés pour fabriquer des pièces de forme complexe

comme par exemple les connecteurs électriques. L'ordre moléculaire existant dans l'état nématique réduit considérablement la viscosité comparativement à celle des polymères conventionnels en raison de la coopérativité du mouvement des chaînes. Les PCLCP peuvent donc remplir les moules plus facilement et surtout plus rapidement. D'autres avantages comme leur faible coefficient d'expansion thermique et leur bonne résistance aux solvants et à l'humidité (2) font que les PCLCP sont souvent utilisés pour la fabrication de composants électriques.

Les PCLCL ont eux des applications potentielles liées notamment à l'affichage numérique, au stockage optique et à l'optique non linéaire (1). Malgré le fait que beaucoup de difficultés existent telles que le temps de réaction trop lent pour l'alignement dans un champ électrique comparativement aux cristaux liquides de faible masse en raison d'une viscosité plus élevée, de nombreuses recherches sont toujours menées à l'heure actuelle étant donné les impacts potentiels des PCLCL comme matériaux de haute technologie. Les recherches présentées dans cette thèse ont été consacrées aux PCLCL. Dans la section qui suit seront données les raisons pour lesquelles il est nécessaire que dans l'optique d'applications commerciales, les PCLCL aient une orientation uniforme des groupes mésogènes à l'échelle macroscopique, puis seront présentées les revues des connaissances sur les phénomènes d'orientation des PCL dans des champs magnétiques et mécaniques qui sont les deux types de champ que nous avons étudié permettant d'obtenir cette orientation uniforme dans les PCLCL. Les notions présentées dans ces revues seront ensuite utilisées dans les chapitres 3 et 4 qui présentent les résultats de nos études d'orientation des PCLCL.

1-2 Induction de monodomains dans les PCLCL

Comme les PCLCL peuvent former des phases nématiques et smectiques ils renferment donc un ordre orientationnel ou, en plus, un ordre positionnel. Cet ordre n'existe cependant pas de façon spontanée à l'échelle macroscopique après la synthèse du PCLCL. En effet en l'absence d'une sollicitation externe, le volume d'un polymère cristal liquide se décompose en un grand

nombre de petits volumes dans lesquels les directeurs s'orientent de façon arbitraire. Le directeur varie donc de façon aléatoire d'une région locale à l'autre comme la figure 3 le montre schématiquement. Ces petites régions sont appelées des domaines. A l'intérieur de chacun de ces domaines les groupes mésogènes sont alignés préférentiellement dans la direction du directeur n et disposés selon un des ordres cristallins liquides définis au début du chapitre. On dit que le PCLCL a une structure polydomaine. Quand on refroidit de l'état isotrope, ces domaines se forment spontanément quelques millièmes de seconde après que la température soit devenue inférieure à la température de transition cristal liquide - isotrope. Les domaines sont séparés les uns des autres par des régions dans lesquelles le directeur varie rapidement et qui sont l'objet d'encore beaucoup de discussions. Mais ce concept d'une structure polydomaine est largement accepté. Cette structure résulte d'une compétition entre deux effets. La contribution enthalpique à l'énergie de Gibbs tend à orienter tous les groupes mésogènes dans la même direction, et donc à former un seul grand domaine afin de minimiser les répulsions stériques entre les barreaux, importantes dans les zones à l'interface entre les domaines, et de maximiser les forces dispersives; la contribution entropique tend au contraire à maximiser le désordre et donc à former des domaines les plus petits possible. Les techniques de la diffraction des neutrons, qui permet de calculer les rayons de giration des PCLCL, et de la microscopie sous lumière polarisée, qui révèle les zones interfaciales, permettent d'estimer que, dans l'état nématique, la taille des domaines est typiquement comprise entre une dizaine et quelques centaines de nanomètres. Bien évidemment cela dépend de la structure chimique du composé, des divers traitements qu'il a subi et de la présence d'impuretés, qui introduisent des défauts dans la microstructure. On comprend aisément qu'un PCLCL ayant une structure polydomaine ne peut pas avoir de propriétés anisotropes à l'échelle macroscopique puisque les directeurs sont orientés aléatoirement dans tout l'échantillon. Or comme on va en discuter plus loin il est nécessaire dans toutes les applications des PCLCL d'avoir une orientation des groupes mésogènes uniforme à l'échelle macroscopique. Dans ce cas là tous les groupes mésogènes de l'échantillon sont orientés dans une direction de référence qui définit l'unique directeur, on appelle cette structure un monodomaine (figure 3). Cette structure monodomaine ne peut exister que si l'échantillon de PCLCL subit l'influence d'une contrainte extérieure. Il

faut ajouter que la figure 3 ne montre ni la disposition de la chaîne principale ni celle du bras espaceur. Cependant l'orientation des groupes mésogènes peut provoquer une orientation de ces deux composants comme on va le voir dans les chapitre 3 et 4.

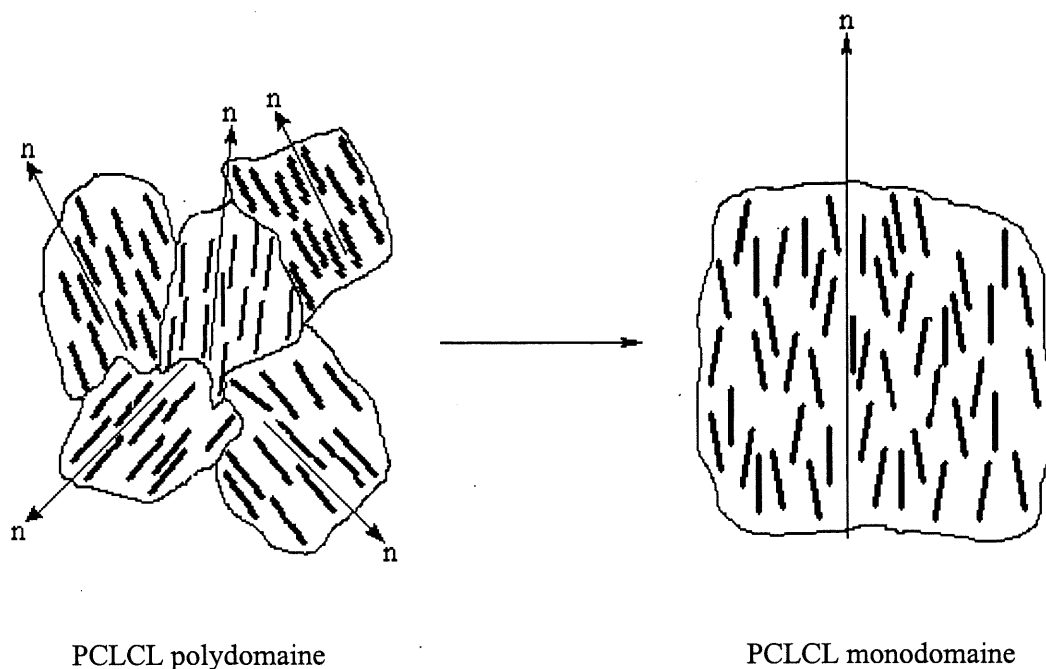


Figure 3. Représentation schématique des structures polydomaine et monodomaine dans les PCLCL

L'induction d'une structure monodomaine dans les échantillons de PCLCL est un sujet d'étude majeur dans les recherches effectuées sur les PCLCL puisque comme déjà mentionné, dans toutes les applications des PCLCL, une structure monodomaine est une condition préalable. Nous allons l'illustrer ci dessous par deux exemples.

Récemment, Ikeda *et al.* (9) ont donné un exemple de PCLCL ayant des caractéristiques intéressantes du point de vue d'une application dans le stockage optique de données. Le système proposé est un film de 200 nm d'épaisseur d'un PCLCL nématique dont le groupe mésogène contient un groupement azobenzène déposé sur un substrat. La figure 4 montre schématiquement la création d'un contraste par irradiation du film de ce PCLCL ayant la

structure monodomaine et sa structure chimique. Les groupements azobenzène possèdent la propriété de subir une isomérisation trans-cis quand il sont soumis à un rayonnement lumineux de longueur d'onde voisine de 360 nm. Il est possible d'obtenir par un effet de surface un film du PCLCL dont tous les groupes mésogènes sont préférentiellement orientés dans la même direction si le substrat a auparavant été frotté avec un matériau dur. Si on place le film entre deux polariseurs croisés faisant chacun un angle de 45° avec la direction d'orientation, il apparaît alors transparent sur toute son étendue. L'irradiation à température ambiante d'une zone du film par un faisceau laser de longueur d'onde 355 nm induit l'isomérisation rapide de la conformation thermodynamiquement stable trans de l'azobenzène en la conformation cis. Le groupement subit ensuite une autre isomérisation rapide cette fois ci cis-trans par effet thermique. Après cette irradiation, qui dure 10 ns, la zone irradiée par le laser est isotrope et apparaît noire entre les polariseurs croisés. Les auteurs ont montré qu'un film sur lequel on a écrit selon ce procédé ne subit aucune dégradation au bout de plusieurs mois. En effet la T_g du PCLCL est de 45°C et donc la zone irradiée n'évolue pas avec le temps. Pour effacer il suffit de chauffer la zone précédemment irradiée au dessus de T_g , ce qui peut se faire avec un autre laser. On note que pour cette application le film de PCLCL doit donc avoir au départ la structure monodomaine.

Le deuxième exemple est les PCLCL formant une phase smectique C^* . Ces composés peuvent être utilisés comme matériaux piézo-électriques. Les couches smectiques C^* possèdent du fait de leur structure un dipôle électrique net non nul dans le plan de la couche et perpendiculaire à son directeur. Cependant ce dipôle s'enroule lui aussi autour du même axe que le directeur des couches et s'annule (10). Or pour observer un effet piézo-électrique il est nécessaire d'avoir un dipôle macroscopique non nul, donc d'empêcher les directeurs des couches de s'enrouler autour de l'axe et d'ensuite les aligner. Cela équivaut la aussi à avoir un PCLCL de structure monodomaine.

Ces exemples montrent bien qu'une orientation uniforme des groupes mésogènes est un des paramètres les plus importants à maîtriser dans l'optique d'applications commerciales des

PCLCL, mais cette orientation n'est pas spontanée et nécessite la présence d'une contrainte extérieure. Il est par conséquent fondamentalement intéressant d'approfondir les connaissances sur les mécanismes donnant lieu à cette orientation dans les PCLCL et sur les paramètres ayant une influence sur celle-ci car certains sont encore mal compris. La structure monodomaine

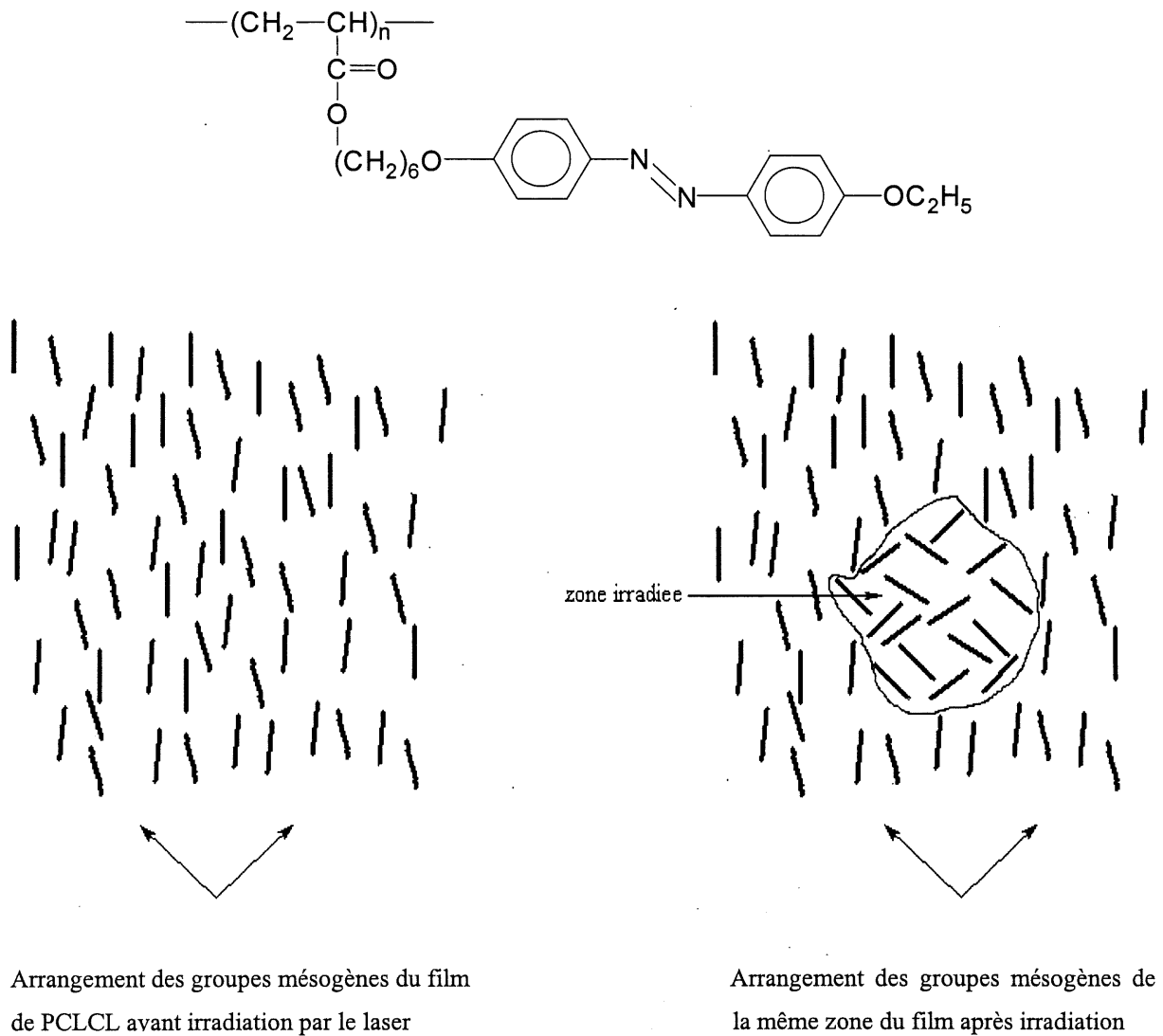


Figure 4. Structure chimique du PCLCL et représentation schématique de la création d'un contraste dans un film de ce PCLCL utile pour le stockage optique.

peut être obtenue quand l'échantillon de PCLCL est placé dans différents types de champs extérieurs. Nous allons maintenant donner une courte description des différents champs extérieurs utiles pour induire l'orientation uniforme des groupes mésogènes dans les PCLCL. Puis dans la suite du chapitre sera présentée une revue des connaissances sur les phénomènes d'orientation des PCL dans un champ magnétique puis dans un champ mécanique, étant donné que ce sont ces deux modes d'orientation qui ont été étudiés dans ce travail.

Le champ le plus couramment utilisé pour orienter les groupes mésogènes des PCLCL est le champ électrique. Deux mécanismes peuvent être responsable de l'orientation des groupes mésogènes (2). Le premier est dû à l'existence de dipôles permanents dans le groupe mésogène comme un groupe CO ou CN. Dans le champ électrique ces dipôles s'orientent parallèlement à la direction du champ afin de minimiser leur énergie potentielle. L'ensemble des dipôles contenus dans la molécule provoque ainsi l'orientation du groupe mésogène dans la direction qui minimise l'énergie libre du PCL. Le second mécanisme vient de la génération par le champ d'un dipôle induit dans la molécule mésogénique car celle-ci contient des noyaux aromatiques dont les nuages électroniques sont polarisables. Or comme il y a toujours au moins deux noyaux dans le groupe mésogène, la polarisabilité de celui-ci est plus grande le long de son grand axe. Le dipôle induit est donc plus élevé quand le grand axe du groupe mésogène est parallèle au champ. Toujours afin de minimiser son énergie potentielle le groupe mésogène oriente donc son grand axe parallèlement au champ. De façon similaire les nuages électroniques des groupes phényle constituant les groupes mésogènes ont une susceptibilité magnétique qui est elle aussi anisotrope (7). La magnétisation induite dans le groupe mésogène par un champ magnétique est par conséquent anisotrope. Or cette grandeur intervient dans le calcul de l'énergie potentielle de la molécule. Pour les mêmes raisons énergétiques les groupes mésogènes d'un PCLCL s'orientent donc dans le champ. Il est connu depuis de nombreuses années (11) que la surface sur laquelle est déposé un film de PCL peut également provoquer une orientation des groupes mésogènes importante. On sait par exemple qu'une surface ayant été frottée avec un matériau dur donne une orientation des groupes mésogènes dans la direction du frottement. Le mécanisme impliqué est encore mal connu. On

pense que deux phénomènes sont responsables de l'alignement des groupes mésogènes. Le premier est l'existence après le frottement de microrainures dans la surface. Près de la surface les groupes mésogènes, qui ont la forme de barreau, ont donc spontanément tendance à aligner leur grand axe le long de la microrainure. Le second phénomène vient de ce que, si le substrat est un polymère, le frottement provoque un certain alignement des chaînes. Cet alignement des chaînes provoque à son tour un alignement des groupes mésogènes. On a aussi observé que si le substrat comporte des groupements ayant une forte affinité chimique avec le groupe terminal du groupe mésogène, les groupes mésogènes s'orientent alors perpendiculairement au plan du substrat afin de maximiser la densité de contact entre le groupe terminal et le substrat. Enfin, une orientation des groupes mésogènes importante peut être également obtenu si le PCL est soumis à une force mécanique, que ce soit un cisaillement, une compression ou une extension. Dans ce cas les anisotropies des propriétés des PCLCL sont aussi responsables de l'orientation puisqu'entre autres des phénomènes d'écoulement interviennent (2).

1-3 Orientation des PCL dans un champ magnétique

Les résultats présentés dans cette thèse concernent l'orientation des deux types de PCL dans un champ magnétique. On va donc d'abord présenter les aspects théoriques du phénomène d'orientation dans le champ magnétique puis passer en revue les paramètres gouvernant ce processus. Ces notions seront ensuite utilisées lors de l'analyse de nos résultats dans le chapitre 3.

1-3-1 Aspects théoriques

L'énergie libre par unité de volume u d'un composé placé dans un champ magnétique \underline{H} est donnée (12) par l'équation:

$$u = - \underline{B} \cdot \underline{M} \quad [1.1]$$

ou \underline{B} est l'induction magnétique et \underline{M} est la magnétisation du composé par unité de volume. \underline{B} est reliée à \underline{H} par:

$$\underline{B} = \mu_0 (\underline{H} + \underline{M}) \quad [1.2]$$

ou μ_0 est la perméabilité du vide. Dans le système d'unité cgs \underline{H} est exprimé en Oersted, \underline{B} en Gauss et μ_0 vaut 1. \underline{M} est reliée au champ magnétique \underline{H} par la relation:

$$\underline{M} = \chi \underline{H} \quad [1.3]$$

où χ est la susceptibilité magnétique du composé. Comme presque tous les composés organiques, ceux constitués de groupements aromatiques sont diamagnétiques. Cela signifie que le champ \underline{H} induit un courant électronique dans le nuage d'électrons π des groupements aromatiques et que ce courant crée un champ magnétique parallèle et de sens opposé à \underline{H} . En d'autres termes un composé diamagnétique a une susceptibilité négative. Dans les composés diamagnétiques χ est de l'ordre de -10^{-7} et le champ induit est beaucoup plus faible en valeur absolue que le champ appliqué \underline{H} . Les équations 1.2 et 1.3 nous montrent que dans le système cgs l'induction magnétique est toujours sensiblement égale au champ quand on est en présence de matériaux diamagnétiques. Pour cette raison dans la suite du texte on confondra les 2 grandeurs et on utilisera le terme champ. Le diamagnétisme est plus marqué pour les composés aromatiques qui ont des électrons délocalisés très polarisables, ce qui fait que le champ induit est plus élevé que pour une molécule ne comportant par exemple que des liaisons simples.

La raison essentielle pour laquelle les cristaux liquides s'alignent dans un champ magnétique est que la susceptibilité magnétique d'un groupe mésogène constitué de noyaux aromatiques n'est pas isotrope et a une symétrie cylindrique. Cette susceptibilité est plus élevée en valeur absolue quand son plan est perpendiculaire à \underline{B} car le courant induit est plus intense. On note χ_{\parallel} la susceptibilité du groupe mésogène quand son grand axe est parallèle au champ

magnétique et χ_{\perp} la susceptibilité quand il est perpendiculaire. L'anisotropie de susceptibilité magnétique est définie par la relation :

$$\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad [1.4]$$

Dans le cas d'un groupe mésogène, χ_a est donc positive. L'orientation des groupes mésogènes d'un cristal liquide à l'équilibre thermodynamique est celle qui permet de minimiser l'énergie libre du système. α étant l'angle entre le directeur du cristal liquide \underline{n} et B, si on décompose B en ses composantes parallèle et perpendiculaire à \underline{n} , l'équation 1.3 devient:

$$\underline{M} = \chi_{\perp} B + \chi_a (B \cos \alpha) \underline{n} \quad [1.5]$$

Les équations 1.1, 1.2 et 1.5 permettent d'exprimer l'énergie libre sous la forme:

$$u = -1/2 \mu_0 B^2 (\chi_{\perp} + \chi_a \cos^2 \alpha) \quad [1.6]$$

Puisque χ_a est positive u est donc minimale quand $\alpha = 0$ ou π , soit quand les groupes mésogènes ont leur grand axe parallèle au champ. En dehors de toute autre contrainte les groupes mésogènes ont donc spontanément tendance à s'aligner dans un champ magnétique en raison de leur anisotropie de susceptibilité magnétique. Cependant en l'absence d'effets coopératifs l'agitation thermique est telle qu'il n'existe aucune orientation macroscopique. Par contre l'ordre cristal liquide est tel que les groupes mésogènes peuvent s'aligner dans le champ car ils pivotent de façon coopérative, ce qui rend leur alignement possible malgré l'agitation thermique. Pour cette même raison ils gardent leur orientation intacte malgré cette agitation thermique.

Wise *et al.* ont proposé un modèle décrivant la cinétique de l'orientation dans un champ magnétique d'un monodomaine de cristal liquide de faible masse molaire (13). En effet on a vu plus haut que les groupes mésogènes s'alignent spontanément dans un champ magnétique de

façon coopérative. Cela revient à dire que ce sont des domaines entiers qui s'orientent dans le champ. Afin de simplifier les calculs c'est un monodomaine qui a été considéré car il est toujours possible expérimentalement d'avoir de telles structures pour un cristal liquide de faible masse. La figure 6 décrit schématiquement la situation. La rotation du monodomaine dans le champ subit cependant toujours une résistance due à la viscosité du composé. Ce phénomène se traduit en disant que la mésophase est soumise à un couple macroscopique. On

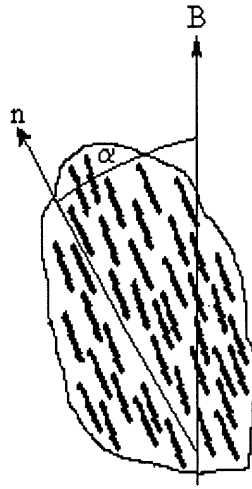


Figure 5. Représentation schématique de l'alignement du monodomaine dans un champ magnétique.

peut ainsi décrire le phénomène d'orientation du monodomaine dans le champ magnétique à l'aide des deux couples L_m et L_v . L_m est le couple magnétique tendant à aligner le monodomaine dans le champ et est exprimé par:

$$L_m = -1/2(\Delta\chi)B^2\sin 2\alpha \quad [1.7]$$

ou $\Delta\chi$ et B sont respectivement l'anisotropie de susceptibilité magnétique du composé et l'induction magnétique définies comme précédemment et α est l'angle entre le directeur du monodomaine et le champ. Comme on s'y attendait intuitivement, L_m est proportionnel à $\Delta\chi$ et également augmente en valeur absolue avec B^2 et α . L_v est le couple visqueux dû à la

résistance du fluide à l'écoulement et tendant à s'opposer à l'alignement. Sa valeur est donnée par:

$$L_v = -\gamma_1(d\alpha/dt) \quad [1.8]$$

γ_1 est le coefficient de viscosité rotationnelle du composé et t le temps. L'équation de mouvement du monodomaine est donc :

$$L_m + L_v = I(d^2\alpha/dt^2) \quad [1.9]$$

où I est le moment d'inertie du composé. Comme le cristal liquide est proche de l'état liquide on peut négliger ce terme inertiel et l'équation 1.9 devient:

$$2\tau(d\alpha/dt) + \sin 2\alpha = 0 \quad [1.10]$$

où τ est un temps d'orientation caractéristique égal à $\gamma_1/\Delta\chi B^2$. La résolution de l'équation 1.10 permet donc d'obtenir α :

$$\tan \alpha = \tan \alpha_i \exp(-t/\tau) \quad [1.11]$$

où α_i est l'angle entre le grand axe du monodomaine et le champ au temps $t = 0$. Le calcul précédent montre que l'alignement du monodomaine dans le champ magnétique peut donc être décrit à l'aide du seul paramètre α . Cet alignement se développe de façon exponentielle avec le temps. Au départ le directeur du monodomaine fait un angle initial α_i avec le champ puis cet angle tend asymptotiquement vers 0 (alignement parallèle au champ). La vitesse de l'alignement est déterminée par le temps caractéristique τ . La cinétique d'orientation d'un monodomaine de cristal liquide de faible masse a été mesurée et une excellente corrélation a été trouvée entre les valeurs de α calculées d'après le modèle ci-dessus et les valeurs expérimentales. Dans un champ de 10 kG, τ est pour le composé de l'ordre de 1 seconde. Ce

modèle est donc une bonne approximation de la cinétique d'alignement d'un échantillon monodomaine de cristal liquide de faible masse de la largeur d'un tube RMN standard.

L'équation 1.11 représente bien la cinétique d'alignement dans le champ magnétique d'un monodomaine de cristal liquide. Il a cependant déjà été dit dans la section 1-2 que les PCL ont spontanément une structure polydomaine d'une part et que d'autre part il est plus difficile de les transformer en monodomaine. Ces polydomaines sont constitués d'un grand nombre de domaines dont les directeurs sont orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. Ceci signifie que quand un échantillon de PCL est placé dans un champ magnétique les angles α_i relatifs aux différents domaines sont répartis aléatoirement. Le phénomène d'orientation du PCL dans le champ magnétique est donc plus compliqué à décrire. Moore *et al.* ont résolu ce problème en reprenant le modèle décrit précédemment et en l'adaptant au cas d'un PCL ayant la structure polydomaine (14). Leur hypothèse principale est qu'il n'y a pas d'interaction entre les domaines et que chaque domaine s'aligne donc indépendamment des domaines voisins.

Pour adapter le modèle précédent au cas d'un PCL de structure polydomaine il est nécessaire d'introduire dans le calcul une fonction $\rho(\alpha, t_r)$ qui représente la distribution dans l'espace des angles α entre les directeurs des domaines et le champ au temps réduit $t_r = t/\tau$. Le degré d'orientation des domaines est quantifié à l'aide d'un paramètre d'ordre noté P_2 qui peut être mesuré expérimentalement. Ce paramètre d'ordre, qui sera utilisé dans tous nos résultats est défini par:

$$P_2 = (3\langle \cos^2\alpha \rangle - 1)/2 \quad [1.12]$$

où α est l'angle entre la direction du champ extérieur et le grand axe de l'unité structurale dont on veut mesurer le degré d'orientation, soit le directeur des domaines dans le cas présent. P_2 est une mesure de l'orientation moyenne par rapport au champ des domaines. En effet la fonction $(3\cos^2\alpha - 1)/2$ est, à un coefficient près, la principale composante de la distribution des angles α . Ainsi si tous les domaines sont parfaitement orientés parallèlement au champ alors pour

chacun d'eux $\alpha = 0$ et $P_2 = 1$. Si les domaines n'ont aucune orientation α varie de façon aléatoire, $\langle \cos^2 \alpha \rangle = 1/3$ et donc $P_2 = 0$. Enfin si tous les domaines sont orientés perpendiculairement au champ $\alpha = \pi/2$ pour chacun d'eux et donc $P_2 = -1/2$. Si on connaît la fonction de distribution $\rho(\alpha, t_r)$, P_2 peut être calculé en faisant la moyenne sur toute la sphère des directions (α varie de $-\pi/2$ à $\pi/2$) de $(3\cos^2 \alpha - 1)/2$ et est donc déterminé par la formule:

$$P_2 = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \rho(\alpha, t_r) (3/2 \cos^2 \alpha - 1/2) \sin \alpha d\alpha}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \rho(\alpha, t_r) \sin \alpha d\alpha} \quad [1.13]$$

L'étude de Moore *et al.* a abouti à l'expression de la fonction de distribution qui est donnée par:

$$\rho(\alpha, t_r) = \left[\frac{\sin(\tan^{-1}(\exp(t_r) \tan \alpha))}{\sin \alpha} \right] \times \left[\frac{\exp(t_r)}{\cos^2 \alpha + \exp(2t_r) \sin^2 \alpha} \right] \quad [1.14]$$

Le calcul donnant cette expression de $\rho(\alpha, t_r)$ va être développé ci-dessous. Soit n le nombre total de domaines dans l'échantillon, les directeurs de ces domaines sont répartis dans toute la sphère des directions. Soit dn le nombre de domaines dont les directeurs pointent dans un cône d'angle solide $d\Omega$ au temps t_r . L'axe de ce cône fait l'angle α avec le champ. Par définition:

$$dn = \rho(\alpha, t_r) d\Omega \quad [1.15]$$

Comme la distribution des angles α est la même dans n'importe quelle direction perpendiculaire au champ on peut prendre un angle solide s'étendant de 2π radians autour de la direction du champ soit $d\Omega = 2\pi \sin \alpha d\alpha$. L'équation 1.15 peut s'écrire:

$$\rho(\alpha, t_r) = (dn/d\Omega_i) \times (d\Omega_i/d\Omega) \quad [1.16]$$

où $d\Omega_i$ est l'angle solide du cône dans lequel les directeurs pointaient à $t_r = 0$. Dans le cas général à $t_r = 0$ l'orientation des domaines est aléatoire soit $dn/d\Omega_i$ est constant. Supposons $dn/d\Omega_i = 1$. L'équation 1.16 devient:

$$\rho(\alpha, t_r) = d\Omega_i/d\Omega = (\sin\alpha_i d\alpha_i)/(\sin\alpha d\alpha) \quad [1.17]$$

Si on applique le modèle de l'alignement d'un monodomaine décrit précédemment en faisant l'hypothèse que chaque domaine s'oriente indépendamment des autres, alors si un domaine fait un angle α_i avec le champ à $t_r = 0$ il fera à un temps t_r quelconque un angle avec le champ α donné par l'équation:

$$\tan\alpha = \tan\alpha_i \exp(-t_r) \quad [1.18]$$

L'équation 1.18 permet d'exprimer α_i en fonction de α :

$$\alpha_i = \tan^{-1}(\exp(t_r) \tan\alpha) \quad [1.19]$$

et donc:

$$d\alpha_i/d\alpha = \exp(t_r) / (\cos^2\alpha + \exp(2 t_r)\sin^2\alpha) \quad [1.20]$$

Les équations 1.17, 1.19 et 1.20 nous donnent l'expression de $\rho(\alpha, t_r)$ en fonction de α et t_r donnée par l'équation 1.14.

D'après l'équation 1.14 quand $t_r = 0$ $\rho = 1$ pour tous les angles et respecte bien les conditions initiales d'orientation aléatoire des domaines et a la valeur initiale qu'on avait supposée dans le calcul. De plus d'après cette équation lorsque t_r tend vers l'infini ρ tend vers l'infini pour $\alpha = 0$ et vers zéro pour les autres valeurs de α . En d'autres termes quand t_r tends vers l'infini les directeurs tendent tous à s'aligner dans la direction du champ, comme l'expérience l'a montré.

Si dans l'équation 1.13 on remplace ρ par l'expression donnée par l'équation 1.14 on peut calculer P_2 pour tout temps t_r pour une valeur donnée de τ . Il suffit ensuite de faire varier le paramètre τ pour trouver la courbe théorique qui se rapproche le plus des données expérimentales.

Les équations 1.13 et 1.14 prévoient donc un développement monotone et exponentiel avec le temps de l'orientation dans le champ des directeurs des domaines et donc des groupes mésogènes. Moore *et al.* ont comparé les variations en fonction du temps de P_2 calculées à l'aide du modèle et déterminées expérimentalement (14) à l'aide du dédoublement du signal RMN. Le copolymère utilisé pour tracer la courbe expérimentale est cristallin à température ambiante et résulte de la polyaddition de l'acide pimélique sur le diester du parahydroxybenzoate d'hydroquinone. Comme c'est un PCLCP l'ordre à l'intérieur de chaque domaine est très élevé si bien qu'on peut confondre le paramètre d'ordre des domaines et celui des groupes mésogènes qui est celui qui est mesuré expérimentalement. Ils ont constaté une excellente corrélation entre les deux courbes. Les deux ont une allure exponentielle. La croissance de P_2 est rapide au début puis devient de plus en plus faible et la courbe se rapproche asymptotiquement de la valeur 1. Bien que le champ magnétique soit plus intense que pour les mesures sur le monodomaine de cristal liquide de faible masse (47 kG au lieu de 10), le paramètre d'ordre devient proche de la valeur plateau 1 au bout d'un temps plus long (τ est de l'ordre de 32 secondes au lieu de 1). On en déduit que l'orientation dans un champ magnétique se fait plus difficilement pour les PCLCP que pour les cristaux liquides de faible masse.

Des études cinétiques de l'orientation de PCLCL dans un champ magnétique ont elles aussi montré un développement exponentiel de l'orientation avec le temps pendant lequel l'échantillon est soumis au champ pour des températures inférieures à T_{NI} de quelques dizaines de degrés au maximum (15,16). Le modèle décrit ci dessus semble donc s'appliquer également à l'orientation de PCLCL dans un champ magnétique. Cela n'est pas étonnant car comme le champ magnétique agit directement sur les groupes mésogènes le fait que ceux ci fassent ou

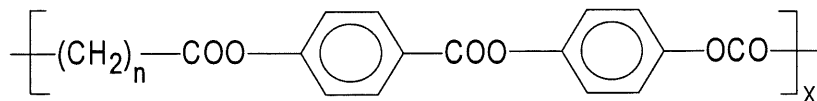
non partie de la chaîne principale n'affecte pas leur comportement si la température n'est pas trop basse car dans ces conditions la chaîne principale gêne peu le mouvement des groupes mésogènes.

Selon le modèle qu'on vient de décrire, pour un PCL donné la cinétique de l'alignement des mésophases dans le champ magnétique ne dépend que du paramètre τ . Comme $\tau = \gamma_1 / \Delta\chi B^2$, le modèle prévoit que l'intensité du champ magnétique ainsi que la viscosité du milieu conditionnent la cinétique de l'alignement des PCL dans le champ. Or la viscosité d'un matériau est déterminée par la structure du composé ainsi que par la température. Selon ce modèle l'intensité du champ magnétique, la température et la viscosité sont trois facteurs qui influencent la cinétique d'alignement dans le champ d'un PCL. Également selon ce modèle il est probable que la structure du PCL détermine aussi cette cinétique par l'intermédiaire du coefficient γ_1 . Dans la suite du chapitre on va donc présenter une revue des études existant dans la littérature qui ont examiné l'influence de tous ces paramètres sur le comportement des PCL dans le champ magnétique. La majorité de ces études ont été consacrées aux PCLCP.

1-3-2 Paramètres influençant l'orientation des PCL dans un champ magnétique

1-3-2-1 Intensité du champ

Conformément à ce que prévoit le modèle, on a souvent observé que l'intensité du champ magnétique a une influence importante sur l'orientation des PCL. On a mesuré l'orientation dans le champ de PCLCP dans l'état nématique ayant des masses molaires moyennes voisines les unes des autres dont la structure chimique est la suivante (17):

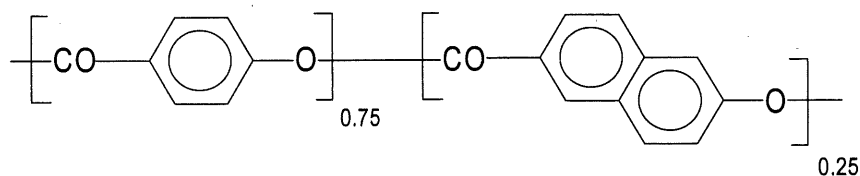


Ces PCLCP sont appelés C_n où n est le même que celui de la formule chimique. L'évolution de l'orientation a été enregistrée et est exprimée par le paramètre $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ en fonction de

l'intensité du champ. Ici le paramètre $\Delta\chi$ est la susceptibilité diamagnétique mesurée pour l'ensemble de l'échantillon. Il est évident que pour une structure polydomaine $\Delta\chi = 0$ et que $\Delta\chi$ augmente avec le développement de l'orientation. L'intensité du champ peut être fixée entre 0 et 15 kG à l'aide d'un électroaimant. Les mesures ont été faites avec une microbalance qui mesure une force permettant ensuite de calculer $\Delta\chi$. La mesure est donc faite in situ 1 minute après l'établissement du champ. Il a été noté pour tous ces composés l'existence d'un champs seuil en dessous duquel aucune orientation n'est détectée. Au delà de ce champ seuil $\Delta\chi$ croît de façon exponentielle avec le champ comme le modèle de la section 1-3-1 le prévoit pour atteindre un plateau dans le cas de C_5 et C_6 . Pour C_7 , C_8 et C_9 la variation de $\Delta\chi$ est la même sauf que la valeur de 15 kG est insuffisante pour que $\Delta\chi$ atteigne un plateau. Enfin pour C_{12} il apparaît que même un champ de 15 kG ne provoque pas la moindre orientation. Nous discuterons de ce phénomène plus tard.

A l'aide de mesures du même type, il a été observé un phénomène similaire sur des PCLCP de structure chimique voisine: si la valeur de B est inférieure à une valeur seuil alors on n'observe qu'une orientation très faible (18). Il est possible que des effets coopératifs soient responsables de ce comportement. En effet une molécule isolée peut s'orienter facilement alors que pour un domaine entier le couple visqueux est beaucoup plus important, ce qui nécessite des valeurs de B plus élevées.

L'orientation de PCLCP de différentes masses molaires a été mesurée en fonction du temps pour différentes valeurs du champs. Ces copolymères statistiques sont cristallins à température ambiante, ont une composition constante et ont la structure chimique suivante (19):



La technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour effectuer les mesures en fonction du temps. En effet les groupes mésogènes d'un PCL alignés par un champs forment une structure ayant une certaine périodicité latérale. Ils peuvent donc provoquer une diffraction des rayons X. Il a été constaté que, pour ces PCLCP, quelle que soit l'intensité du champ le degré d'orientation augmente d'abord rapidement puis atteint un plateau comme le prévoit le modèle. Sa vitesse d'accroissement initiale augmente avec l'intensité du champ. Ceci est conforme au modèle puisque le temps caractéristique τ décroît quand B augmente. La valeur plateau augmente elle aussi avec le champ.

Ces phénomènes ont été confirmés lors de l'analyse du comportement de composés similaires (20). Or si on veut étudier l'effet des paramètres physiques et structuraux sur l'alignement des PCL il faut obtenir des échantillons ayant une orientation élevée. Les résultats expérimentaux précédents montrent que pour cela il est nécessaire d'utiliser des champs magnétiques de forte intensité de l'ordre de 10 kG. De plus si l'intensité du champs n'est pas assez élevée le temps nécessaire pour obtenir une orientation suffisante risque de devenir beaucoup trop long pour faire des études détaillées.

1-3-2-2 Température

L'orientation des PCL dans un champs magnétique dépend aussi fortement de la température. En effet, en étudiant des PCLCP cristallins à température ambiante plusieurs chercheurs ont constaté que le degré d'orientation devenait faible quand la température est légèrement supérieure à la température de fusion solide - mésophase (14,19,21). Le composé est trop proche de l'état solide. Ce n'est que plusieurs dizaines de degrés au dessus de cette température que les macromolécules sont suffisamment mobiles pour pouvoir s'orienter. De même, près de la température de transition vitreuse d'un PCL amorphe, les chaînes sont peu mobiles et ne peuvent donc acquérir qu'une orientation très faible. Dans les deux cas on peut dire qu'aux températures basses la viscosité est élevée ce qui, d'après le modèle, rend l'alignement des mésophases très difficile car très lent.

D'un autre côté on a souvent constaté, notamment pour des PCLCL (15,16), que le degré d'orientation diminue sévèrement aussi quand la température n'était plus que de quelques degrés inférieure à T_{NI} . Dans ce cas, l'agitation thermique devient trop élevée pour que les molécules gardent leur orientation. Il peut aussi arriver qu'à partir d'une certaine température certains PCLCP se dégradent, ce qui provoque une diminution de l'orientation. C'est le phénomène qui a été observé en plaçant un des copolymères cristallins dont on a parlé dans la section précédente dans le champ et en enregistrant son orientation à différentes températures. Il a été observé que l'orientation atteint un maximum quand la température augmente. En dessous de la température d'orientation maximale la mobilité des chaînes est trop faible pour que l'orientation soit élevée et au dessus de cette température le copolymère se dégrade.

Comme le modèle le prévoit par l'intermédiaire du paramètre γ_1 , on a observé que la cinétique d'orientation dépend elle aussi de la température. Cette dépendance a été étudiée à l'aide d'un des même PCLCP cristallins que dans le paragraphe précédent à température ambiante. L'accroissement dans le champ du paramètre d'ordre avec le temps a été calculé pour différentes températures. Il a été noté que, quand la température est de 40 degrés supérieure à la température de transition solide-cristal liquide, le paramètre d'ordre augmente très rapidement lors des premières minutes suivant l'introduction dans le champs magnétique puis devient proche d'une valeur plateau. Quand la température est 30 degrés au dessus de cette transition l'augmentation initiale est environ 20 fois plus lente et le paramètre d'ordre devient proche de la valeur plateau au bout d'un temps 10 fois plus long. Enfin 25 degrés au dessus de la transition il reste constant et faible. La cinétique d'alignement dans le champ des PCL diminue donc en même temps que la température et peut même devenir nulle si celle-ci est trop faible. Le même phénomène a été constaté sur un PCLCP de structure chimique très différente. Des différences de cinétique d'alignement allant dans le même sens mais encore plus prononcées ont également été trouvées pour d'autres PCLCL (22) aux mêmes $T-T_{NI}$. Ce comportement est donc très répandu pour les deux types de PCL. A condition qu'elle ne soit pas trop élevée, l'énergie thermique augmente donc la vitesse et le degré d'orientation des PCL dans un champs magnétique.

L'influence de la température sur la cinétique dans le modèle est exprimée par le temps caractéristique d'orientation $\tau = \gamma_1 / \Delta\chi B^2$. En effet si $\Delta\chi$ et B sont constants τ est directement proportionnel à la viscosité γ_1 du composé. Or quand on passe de l'état solide à l'état cristallin la viscosité des PCL diminue puis continue à diminuer quand la température augmente (23). Avant d'étudier l'effet d'autres facteurs sur le comportement d'un PCL dans un champ magnétique il est donc indispensable de connaître l'influence de la température.

1-3-2-3 Paramètres structuraux

Les paramètres structuraux jouent eux aussi un grand rôle. L'un des plus étudiés est la masse molaire. Dans la référence 19 l'évolution du paramètre d'ordre a été mesurée en fonction du temps pour des PCLCP de même structure chimique mais de différentes masses molaires dans des champs d'intensité croissante. Les courbes ont l'allure exponentielle classique: le paramètre d'ordre augmente rapidement au début puis devient proche d'une valeur plateau au bout de quelques dizaines de minutes. Dans un même champ la valeur plateau décroît régulièrement quand la masse molaire en poids du composé augmente. La vitesse d'alignement initiale diminue elle aussi quand la masse augmente. Le temps nécessaire pour que le paramètre d'ordre soit proche de la valeur plateau augmente régulièrement avec la masse.

Pour les champs d'intensité plus faible on retrouve le même comportement. Plus l'intensité du champ diminue, plus les valeurs plateau des composés sont différentes. Dans le champ le plus faible, le paramètre d'ordre du PCLCP ayant la masse la plus élevée n'a même pas atteint le plateau après 200 minutes et reste faible. On constate donc que quelle que soit l'intensité du champ, plus la masse augmente plus la vitesse d'alignement initiale diminue et plus le temps nécessaire pour que le paramètre d'ordre atteigne un plateau augmente. De même l'augmentation de la masse entraîne également une diminution de la valeur plateau. On peut dire que pour les PCLCP l'accroissement de la masse molaire rend l'orientation des mésogènes dans le champ plus lente et moins complète, sans doute à cause des effets d'enchevêtrement des chaînes.

Cette valeur limite du paramètre d'ordre que représente la valeur plateau, qui est quelquefois nettement inférieure à 1, est associée à des zones interfaciales qui créent une résistance élastique empêchant le polymère d'acquies un alignement maximal, même au bout d'un temps très long. La même étude que dans le paragraphe précédent a été réalisée dans l'article de Moore *et al.* (14). Les variations du paramètre d'ordre avec le temps des PCLCP ont été enregistrées lorsque la masse molaire varie de 3900 à 15800, quarante degrés au dessus de la transition solide - mésophase. Il a aussi été constaté que le paramètre d'ordre augmente plus lentement et que la valeur plateau est plus faible quand la masse molaire est plus élevée. L'explication est la même que précédemment. Plus la masse du composé augmente plus il y a des zones à l'interface entre les domaines dans lesquelles l'ordre des molécules est faible et qui tendent donc à diminuer le paramètre d'ordre. Comme on a vu au début du paragraphe, ces zones sont de plus susceptibles d'augmenter la viscosité du produit et par conséquent sa résistance à l'orientation par le champ. Un calcul a en effet montré que le coefficient de viscosité rotationnelle du PCLCP est de l'ordre de 1000 fois plus faible quand il forme un monodomaine et que ces zones interfaciales sont donc considérablement réduites (24). De plus, la polydispersité des PCLCP va de 1,85 à 1,98 quand la masse molaire passe de 3900 à 15800. Cet accroissement est négligeable et prouve que les masses molaires ne sont pas plus variées quand la masse augmente. On ne peut donc pas en conclure que l'apparition de ces zones moins ordonnées quand la masse augmente est due à une ségrégation des chaînes de plus faible masse.

Enfin une dernière série d'expériences a été réalisée (14). Un des PCLCP du paragraphe précédent de masse intermédiaire a été traité à haute température pendant des temps variés puis a ensuite été placé dans le champ dans les mêmes conditions que précédemment. La variation du paramètre d'ordre avec le temps de ces différents échantillons a ensuite été mesurée. Les valeurs montrent clairement que l'orientation de ce composé de masse molaire intermédiaire peut devenir maximale comme celle d'un PCLCP de masse faible si l'échantillon subit au préalable un traitement thermique à haute température pendant 4 heures. L'existence des zones moins ordonnées est donc due au fait que l'échantillon de PCLCP utilisé lors des expériences

d'alignement dans le champs magnétique n'est pas dans un état d'équilibre thermodynamique. Avant toute expérience de ce type on doit donc s'assurer que les échantillons d'étude ont bien subi un traitement qui leur permet d'atteindre cet équilibre thermodynamique.

En ce qui concerne les PCLCL, Shibaev (25) a lui aussi observé qu'une augmentation de la masse molaire pour des PCLCL de formule chimique identique fait diminuer la vitesse d'alignement en faisant augmenter le coefficient γ_1 pour des températures allant de $T_{NI} - T = 5$ à $T_{NI} - T = 40$ °C. On retrouve donc la aussi une similarité de comportement pour les deux types de PCL.

Enfin quelques études ont examiné l'effet de la longueur du bras espaceur de PCLCL comportant les mêmes autres groupements. Achard *et al.* (15) ont observé que quelques dizaines de degrés au dessous de T_{NI} le degré d'orientation augmente plus rapidement pour un polyméthylsiloxane ayant un benzoate de phényle comme groupe mésogène quand le bras espaceur contient six CH_2 que quand il en contient quatre. En effet, comme l'espaceur a pour but de découpler le groupe mésogène de l'effet perturbant de la chaîne principale, on conçoit aisément que plus celui-ci est long, moins la perturbation de la chaîne est importante.

1-3-2-4 Viscosité

Hardouin *et al.* ont étudié directement l'effet de la viscosité des composés en maintenant les autres facteurs comme la masse molaire et la structure chimique constants (17). Les cinétiques d'alignement de PCLCP qui, on le rappelle, sont formés de groupes mésogènes reliés entre eux par des groupes alkyles flexibles C_nH_{2n} ont été comparées. Les caractéristiques de l'alignement dans le champ des composés ont été exprimées à l'aide de plusieurs paramètres. Ces paramètres sont η , la viscosité du copolymère dans l'état nématique exprimée en centipoise, B_{min} le champ seuil, t_{min} le temps au bout duquel l'orientation maximale est atteinte dans le champ de 15 kG et $\Delta\chi_{max}$, l'anisotropie de susceptibilité magnétique du composé par unité de masse quand il a atteint son orientation maximale, toujours dans le champ de 15 kG.

La masse molaire est sensiblement la même pour tous ces composés. Il a été noté que le temps nécessaire pour aligner les PCLCP augmente régulièrement avec la viscosité indépendamment du nombre de groupements éthylène dans l'unité répétitive. L'obtention d'une orientation maximale nécessite moins d'une minute pour C_6 , pour lequel $\eta = 1635$ cp, alors que pour C_9 pour qui $\eta = 7885$ cp cela prend 2 heures. Pour C_{12} la viscosité est de 33 290 cp et aucune orientation n'a été détectée, même après 2 hr 30 min. De plus l'intensité du champ minimale pour avoir une orientation augmente elle aussi régulièrement avec la viscosité. Enfin $\Delta\chi_{\max}$ décroît régulièrement quand η augmente, indiquant une diminution du degré d'orientation quand η augmente. L'effet de la viscosité est donc très net. Quand elle augmente l'orientation des PCL devient plus difficile, plus lente et plus incomplète. Ce même facteur peut réduire à zéro le degré d'orientation dans des champs d'intensité inférieure à celle du champ seuil. Les variations observées sont donc justifiées par ce paramètre puisque les autres facteurs comme le degré de polymérisation ou la structure chimique sont inchangés. Comme le prévoit le modèle, la résistance à l'alignement dans le champ d'un PCL augmente de façon monotone avec la viscosité. Le plus remarquable est que cet effet est prépondérant par rapport à un effet d'enchevêtrement des chaînes plus faible pour C_5 que pour C_6 qui provoquerait un alignement de C_5 plus rapide que C_6 . Au contraire on observe que C_5 s'oriente beaucoup plus lentement que C_6 . Le même raisonnement peut être fait avec les $\Delta\chi_{\max}$. Ceci est d'autant plus remarquable que les viscosités de ces deux composés ne sont pas élevées. Le paramètre viscosité a donc une grosse influence sur la cinétique d'alignement de ces PCL dans un champ magnétique.

En général, η augmente avec n . En effet, plus le groupement flexible est long plus l'enchevêtrement des chaînes est important et donc plus la viscosité est élevée. Pour les PCLCP cet enchevêtrement des chaînes est une résistance à l'alignement d'autant plus grande que dans ces composés les groupes mésogènes font partie de la chaîne. Anwer *et al* (19) ont eux aussi observé que des PCLCP ayant des groupements flexibles dans leur chaîne s'orientent plus faiblement que ceux qui n'en possèdent pas. Là aussi l'enchevêtrement des chaînes et la viscosité plus élevée en résultant sont responsables de ce phénomène. On constate

donc une très forte corrélation entre la viscosité du PCL et la facilité de celui-ci à s'orienter dans un champs magnétique. Ceci est en plein accord avec le modèle de la section 1-3-1.

Les enchevêtrements de chaînes font que le processus d'orientation dans un champ magnétique est plus lent et plus difficile pour les PCLCP que pour les cristaux liquides de faible masse molaire. En effet dans les PCLCP conventionnels les groupes mésogènes font partie de la chaîne et leur alignement implique l'alignement de la chaîne entière, ce qui est défavorisé autant du point de vue cinétique qu'entropique. Afin de réduire ces contraintes dues à la chaîne, Finkelmann a synthétisé en 1978 les premiers PCL à chaîne latérale (8). Dans ces systèmes les groupes mésogènes ne font pas partie de la chaîne du polymère, ils sont liés à celle ci par un bras espaceur flexible, généralement de type alkyle. Ce bras flexible permet donc aux groupes mésogènes de s'orienter relativement indépendamment de la chaîne. Une grande partie des contraintes dues à l'enchevêtrement des chaînes et à la viscosité en résultant est donc supprimée. C'est ainsi que ces systèmes peuvent former des mésophases smectiques, ce qui arrive rarement chez les PCLCP. Achard *et al.* (22) ont de plus observé des temps d'orientation maximale très courts (quelques secondes) pour leur PCLCL quelques dizaines de degrés au dessous de T_{NI} , également dans un champ de 15 kG. Enfin dans ces systèmes l'état nématique existe à des températures beaucoup moins élevées que celles des PCLCP. Ces températures sont proches de la température ambiante.

1-4 Orientation des PCL induite par effets mécaniques

1-4-1 Introduction

Les forces mécaniques représentent un autre type de champ extérieur pouvant orienter les PCL et leur donner une structure monodomaine. La plupart des recherches ont été concentrées sur les PCLCP. Ce phénomène d'orientation a d'abord été observé dans des échantillons de PCLCP ayant subi des forces de cisaillement. On a utilisé cette propriété pour la synthèse de matériaux de haut module (2). En effet, on obtient une orientation uniforme importante des

groupes mésogènes dans les PCLCP dans la direction du cisaillement grâce à la coopérativité de l'alignement de leurs chaînes rigides. Les propriétés mécaniques de ces produits résultent de l'alignement presque parfait des macromolécules le long de l'axe des fibres composant ces matériaux. Quelques études ont ensuite été faites sur l'alignement des PCLCP par une force d'extension (26). Là aussi, on trouve une orientation élevée des macromolécules dans la direction du champ. Les auteurs ont notamment trouvé que le comportement des PCLCP dépend de leur masse molaire. Cependant, l'inconvénient majeur des PCLCP orientés est que, du fait même la rigidité de leur structure, il est très difficile de modifier cette orientation ultérieurement. Cet inconvénient limite considérablement les applications potentielles de ces matériaux car de nombreuses applications comme l'électro - optique nécessitent pour leur fonctionnement une réorientation des groupements.

L'alignement des PCLCL par une force mécanique a aussi été étudié, toujours dans l'optique de l'induction d'un monodomaine. La grande majorité des études consacrées au comportement des PCLCL dans une force d'extension se limitent aux PCLCL réticulés car la plupart des PCLCL non réticulés ne peuvent pas être étiré en raison de leur masse molaire insuffisamment élevée. Cependant, il existe dans la littérature des exemples de tels PCLCL pouvant être étiré à l'état pur (27,28). Par contre, l'agent réticulant peut transformer le PCLCL en élastomère si sa T_g est suffisamment basse, et dans ce cas l'étirement est facilement réalisable. Les groupes de Finkelmann, Mitchell et Zentel sont ceux ayant fait le travail le plus important dans ce domaine (29, 30, 31). Comme pour les PCLCP, leurs recherches ont montré que quand le PCLCL est placé dans le champ les groupes mésogènes acquièrent une orientation macroscopique et uniforme dès que T est inférieur à la température d'isotropisation. Ils ont aussi constaté que le degré d'orientation des PCLCL réticulés augmente d'abord rapidement avec le taux d'étirement, défini comme la longueur du film après étirement divisée par la longueur avant, puis atteint une valeur plateau. Ce comportement est observé à toute température inférieure à T_{NI} ou T_{SI} . Le degré d'orientation pour un même taux d'étirement dépend également de la température. Aux températures proches de T_g il est faible en raison de la viscosité élevée puis il augmente avec la température avant de chuter, sans devenir nul,

quand T devient supérieur à T_{NI} . Il est effectivement possible qu'une légère orientation puisse se développer lors du refroidissement de l'échantillon après l'étirement, ce qui explique l'orientation non nulle observée lors d'étirements à des températures supérieures à T_{NI} . Bien évidemment le degré d'orientation augmente avec la pression appliquée à l'échantillon pour toutes les températures. Le problème essentiel qu'on rencontre avec les PCLCL réticulés est que l'orientation est perdue dès que l'échantillon n'est plus soumis au champ car les chaînes du PCLCL se relaxent.

Finkelmann a récemment proposé une solution à ce problème (32). Cette solution consiste à introduire dans l'échantillon toujours sous tension de nouvelles réticulations. Il suffit pour cela de synthétiser un PCLCL de type poly(méthylsiloxane) ayant une petite quantité de groupes mésogènes comportant un groupement méthacrylate comme groupe terminal. Après étirement dans l'état nématique les groupes mésogènes portant le méthacrylate sont orientés comme les autres. Il reste alors à produire ces nouvelles réticulations à l'aide d'un simple traitement thermique du film toujours sous tension qui fait réagir la double liaison du méthacrylate avec les hydrogènes de la chaîne principale. Ceci permet d'obtenir des PCLCL possédant une orientation uniforme des groupes mésogènes verrouillée par la seconde réticulation car celle-ci contient un groupe mésogène. Cette orientation uniforme est conservée même après suppression de la force mécanique. Cette orientation se conserve même si on chauffe l'échantillon au dessus de T_{NI} et on refroidit ensuite. Le point clé de cette stratégie de synthèse est bien sur la réticulation du constituant mésogénique orienté. Cette méthode permet donc de synthétiser des PCLCL qui conservent leur orientation après retrait du champ. Elle présente néanmoins l'inconvénient de nécessiter pour la seconde réticulation un traitement thermique en deux étapes durant dans l'exemple au total 82 heures.

Les études consacrées au comportement des PCLCL soumis à une force de cisaillement sont peu nombreuses. Le groupe de Kornfield a montré (33) que si un film de PCLCL dans l'état nématique est soumis à un cisaillement cyclique de grande amplitude et de faible vitesse on observe un alignement du PCLCL et que ce n'est plus le cas si la vitesse de cisaillement est

plus élevée. En effet, aux vitesses élevées, seuls des mouvements à l'échelle locale peuvent se produire, ce qui ne peut évidemment pas donner lieu à une orientation macroscopique. Un alignement a même été observé quand le PCLCL subit un cisaillement quelques degrés au dessus de T_{NI} . Kornfield et ses collaborateurs pensent qu'on détecte un alignement dans leurs échantillons en partie parce que la masse molaire est suffisamment élevée pour qu'il y ait des effets dus aux enchevêtrements de chaînes, alors que ce n'est pas le cas pour les PCLCL dont on a parlé dans les paragraphes précédents qui eux n'ont pas donné d'alignement. Un phénomène intéressant à noter est que lorsque ces échantillons sont soumis à un cisaillement dans l'état isotrope aux mêmes vitesses que dans l'état nématique, il y a une orientation du PCLCL dont le degré diminue avec la vitesse, et que lorsque la vitesse de cisaillement augmente encore le degré d'orientation passe par un minimum avant de s'accroître de nouveau. Une interprétation possible est qu'à ces températures la coopérativité est suffisamment faible pour qu'au delà d'une certaine fréquence ce soient les groupes mésogènes eux-mêmes qui répondent au champ de façon individuelle. Enfin, il est difficile d'estimer un ordre de grandeur du degré d'orientation obtenu dans le PCLCL après cisaillement avec ces résultats expérimentaux qui ne donnent que la biréfringence moyenne sur un cycle de cisaillement. Il en est de même pour la direction de cette orientation. De toute manière, il serait difficile d'obtenir des films de PCLCL ayant la structure monodomaine par cette méthode.

Il ressort de toutes les études de l'orientation des PCLCL dans un champ mécanique qu'un sujet majeur de discussions et d'études fondamentales est la direction de l'orientation des groupes mésogènes dans les PCLCL soumis à une force d'extension. C'est le sujet que nous avons étudié dans cette thèse et dont on présentera les résultats au chapitre 4. Dans la section suivante sera décrit le contexte de nos études.

1-4-2 Direction de l'orientation des groupes mésogènes

On va rapporter dans cette partie les différents phénomènes observés dans la littérature traitant de ce sujet. On va ensuite décrire le modèle que Mitchell et ses collaborateurs ont élaboré pour

interpréter ces phénomènes. Enfin on fera une analyse de cette théorie à la lumière des différents résultats expérimentaux existant.

1-4-2-1 Description du phénomène

Plusieurs études sur des PCLCL réticulés ont montré qu'un étirement mécanique induit efficacement une structure monodomaine. Cependant, la direction de l'orientation des groupes mésogènes par rapport à la direction d'étirement manifeste un phénomène intéressant et intrigant. Leur orientation peut être parallèle ou perpendiculaire à la direction d'étirement. La direction de l'orientation des groupes mésogènes dans les PCLCL réticulés nématiques ayant un espaceur court (2 à 6 CH₂) dépend du nombre de groupements CH₂ contenus dans le bras espaceur (34,35). Le reste de la structure chimique étant identique, quand le nombre de CH₂ dans l'espaceur est pair l'orientation est parallèle et quand ce nombre est impair l'orientation devient perpendiculaire. Cependant on a souvent constaté que certains PCLCL réticulés nématiques ayant un groupe n-hexyle comme espaceur donnent une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire (31) lorsque l'échantillon est étiré dans l'état isotrope puis refroidi sous tension, ce qui semble être en contradiction avec les observations ci-dessus. Pour des copolymères nématiques contenant les mêmes groupes mésogènes liés à la chaîne par des bras espaceur contenant soit 2 soit 3 CH₂, l'orientation des groupes mésogènes dépend de la composition (36). Les raisons pour lesquelles cette orientation varie ainsi sont encore mal connues.

En ce qui concerne l'orientation des groupes mésogènes dans les PCLCL non réticulés, les résultats sont encore plus contradictoires. On a ainsi obtenu une orientation des groupes mésogènes soit parallèle soit perpendiculaire pour des polyacrylates nématiques ayant tous des groupements n-hexyle comme bras espaceur (31) et ne présentant que de petites différences de structure chimique. D'autre part, contrairement à la section précédente, un ensemble de PCLCL nématiques ayant 5 CH₂ dans leur bras espaceur ont tous donné une orientation des groupes mésogènes parallèle (28). D'un autre côté, les composés smectiques, qui ont un bras

espaceur plus long (au moins six CH_2), semblent toujours donner une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire (28, 37, 38). De plus on a remarqué qu'un PCLCL polyméthacrylique nématique ayant un groupe n-hexyle comme bras espaceur donne une orientation parallèle près de T_{NI} , mais lorsque la température d'étirement diminue elle devient perpendiculaire environ dix degrés au dessus de T_g (27). Or il est connu qu'à ces températures les groupes mésogènes de ce PCLCL ont un semblant d'ordre smectique. L'ensemble de ces phénomènes est donc complexe et n'est pas compris dans sa globalité. Dans le but d'avoir une meilleure compréhension de ces phénomènes, Mitchell *et al.* ont construit un modèle décrivant l'orientation par une force d'extension des groupes mésogènes des PCLCL réticulés nématiques (35) qu'on va présenter en détail dans la section suivante.

1-4-2-2 Interprétation de Mitchell

En se basant sur une théorie élaboré par Wang et Warner (39), Mitchell *et al.* ont mis au point un modèle assez simple qui permet d'interpréter quelques-uns de ces phénomènes (35). Ce modèle suppose que les phases nématiques des PCLCL peuvent principalement se classer en phase de type N_I dans laquelle le grand axe du groupe mésogène est orienté perpendiculairement au segment de la chaîne principale à laquelle il est attaché (couplage par convention négatif) ou de type N_{III} dans laquelle il est orienté parallèlement à ce segment (couplage par convention positif). La figure 6 montre la configuration des groupes mésogènes dans les deux phases pour une même conformation de la chaîne principale. Essentiellement, ce modèle affirme que c'est le couplage entre la chaîne principale et le groupe mésogène qui dicte l'orientation que prend celui-ci lorsque le PCLCL est orienté par une force d'extension. D'après le modèle, le coefficient de couplage μ se décompose en deux termes, $\mu = \mu_n + \mu_p$ où μ_n représente la contribution au couplage due à l'interaction de type nématique entre le groupe mésogène et la chaîne principale et μ_p représente l'effet de pivot dû à l'espaceur.

Dans ce modèle on suppose, ce qui est raisonnable, que la chaîne principale s'oriente toujours parallèlement à la direction de l'étirement mécanique. L'orientation du groupe mésogène est

alors déterminée par son couplage avec la chaîne. Le couplage de type nématique, dont la contribution est minoritaire, a toujours pour effet d'orienter le groupe mésogène parallèlement à la chaîne principale. Les effets stériques de la chaîne sont responsables de ce couplage. Le

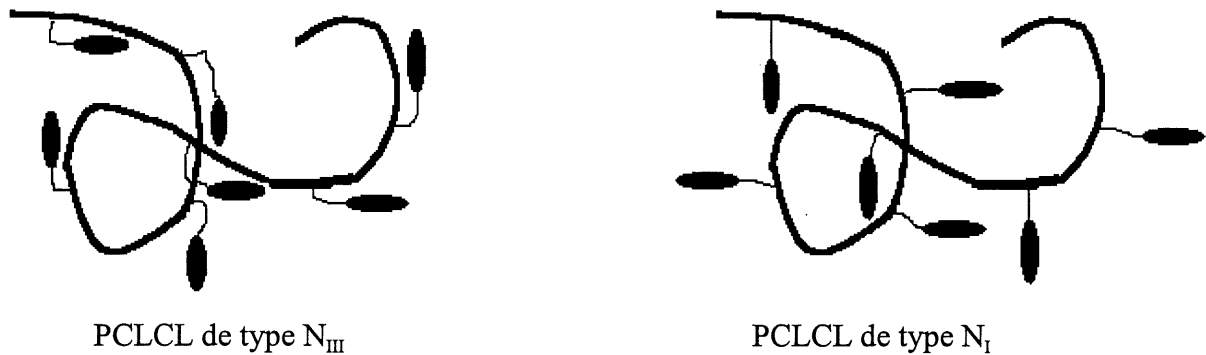


Figure 6. Représentation schématique de la disposition des groupes mésogènes dans les PCLCL nématiques de type N_{III} et N_I .

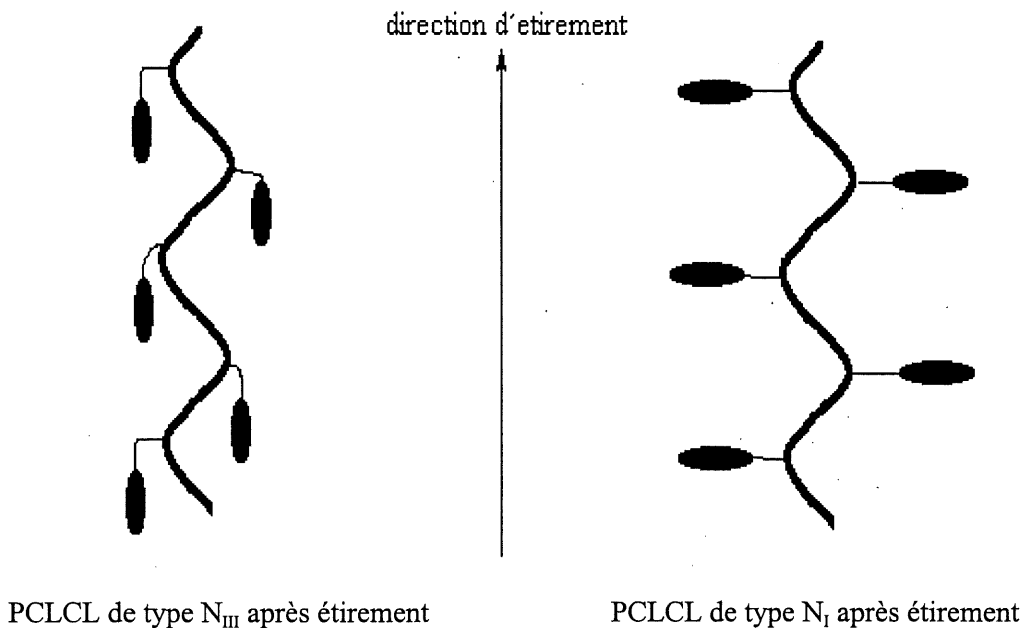


Figure 7. Orientation des groupes mésogènes après étirement dans l'état nématique des deux types de PCLCL pour une même conformation de la chaîne principale.

couplage de type pivot est prépondérant et c'est lui qui détermine la direction de l'orientation des groupes mésogènes. C'est la géométrie précise du bras espaceur qui détermine le signe de ce couplage. Comme la figure 7 l'illustre schématiquement, un couplage positif donne aux groupes mésogènes une orientation parallèle à la chaîne et donc à la direction du champ mécanique tandis qu'un couplage négatif leur donne une orientation perpendiculaire.

Afin de tester le modèle, des études systématiques de l'influence de la nature du couplage entre la chaîne principale et les groupes mésogènes sur l'orientation obtenue dans un champ mécanique ont été réalisées. Ainsi une série de PCLCL réticulés acryliques ne différant que par le nombre de groupes CH_2 dans le bras espaceur a été synthétisée (35). Ces PCLCL ne forment que des mésophases nématiques. Les étirements de ces échantillons ont montré que l'orientation des groupes mésogènes dans le champ ne dépend que de la parité du nombre de CH_2 . Pour un nombre pair le degré d'orientation a une même valeur positive, indiquant une orientation des groupes mésogènes parallèle, pour tous les composés correspondant et pour un nombre impair il a une même valeur négative indiquant une orientation perpendiculaire. L'interprétation par le modèle de tous ces phénomènes de dépendance de l'orientation vis-à-vis du nombre de CH_2 est que la géométrie du bras espaceur et donc le couplage de type pivot est déterminée par le nombre de CH_2 . Cette série d'expériences semble donc prouver le bien-fondé du modèle. Elle présente cependant l'inconvénient d'avoir été réalisée avec des échantillons différents. Or il y a de légères variations de masse molaire et de température de transition entre ces échantillons et on sait que ces facteurs ont une influence sur l'orientation.

Pour remédier à cela, une autre série d'expériences a été réalisée (36). Ces expériences consistent à synthétiser puis à étirer des copolymères réticulés statistiques comportant les deux types de groupes latéraux du paragraphe précédent, l'un possédant deux groupements éthylène dans le bras espaceur donnant une orientation des groupes mésogènes parallèle à la direction de l'étirement et l'autre contenant trois groupements éthylène et donnant donc une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire. Il a été observé que le paramètre d'ordre des groupes mésogènes de ces composés après étirement augmente de façon monotone avec le rapport

entre la fraction molaire du groupement donnant une orientation parallèle et celle du groupement donnant une orientation perpendiculaire. Il passe d'une valeur nettement négative pour le PCLCL ne contenant que le bras espaceur donnant une orientation perpendiculaire à une valeur nettement positive pour celui ne contenant que le bras donnant une orientation parallèle. Il y a même une composition qui donne une orientation nulle (83 % de groupes latéraux ayant 3 CH₂ dans l'espaceur) et le copolymère correspondant forme bien des mésophases. Ce résultat tend à confirmer que la parité du nombre de groupes méthyle dans le bras espaceur détermine l'orientation des groupes mésogènes du PCLCL après étirement puisque, comme les 2 monomères sont intimement mélangés, les caractéristiques macroscopiques des 2 différents PCLCL réticulés correspondants ne jouent aucun rôle. L'orientation des groupes mésogènes est fixée par le coefficient de couplage de type pivot dont le signe est déterminé par le nombre de CH₂ dans l'espaceur. Ce couplage de type pivot détermine l'orientation du groupe mésogène relativement à la chaîne principale et donc par rapport au champ puisque la chaîne s'oriente toujours parallèlement dans les PCLCL réticulés. Le fait que l'inversion de l'orientation n'a lieu que pour une composition de 83 % du monomère avec 3 CH₂ est interprété par un couplage de type pivot plus élevé pour le monomère à 2 CH₂, tandis que le couplage nématique est le même pour les 2 monomères. Ce couplage plus élevé provient logiquement du fait que le groupe mésogène est plus proche de la chaîne quand il n'y a que deux CH₂ dans l'espaceur.

1-4-2-3 Insuffisance du modèle mettant l'accent sur le couplage

On a vu plus haut que plusieurs résultats expérimentaux semblent en accord avec le modèle théorique proposé par Michell et ses collaborateurs. Cependant, d'autres résultats peuvent difficilement être expliqués par cette théorie. Ainsi, l'orientation des groupes mésogènes perpendiculaire élevée souvent observée pour les PCLCL smectiques se justifie mal par le modèle étendu à ces composés. En effet, dans ces composés le nombre élevé de groupes CH₂ dans le bras espaceur réduit considérablement le couplage de type pivot. Or le couplage de type nématique induit toujours une orientation parallèle. Si on se fie à cette théorie il est donc

surprenant d'obtenir une orientation perpendiculaire élevée quand on place ces composés dans un champ mécanique. Même pour des PCLCL nématiques, il a quelquefois été observé une orientation des groupes mésogènes parallèle quand il y a 5 CH₂ dans l'espaceur (28) et perpendiculaire quand il y a 6 (31). Ces résultats suggèrent que ce n'est pas le nombre de groupes méthyle qui détermine l'orientation des groupes mésogènes par la force d'extension, ni le type de mésophase. Dans une étude sur l'alignement par étirement de PCLCL réticulés publiée par Mitchell lui-même (35), l'orientation de la chaîne principale a été mesurée en même temps que celle des groupes mésogènes. Il a été constaté que le rapport entre le degré d'orientation de la chaîne principale et celui des groupes mésogènes allait de 0,005 à 0,012. Quand ces composés, de type polyacrylate, sont placés dans le champ, on obtient un degré d'orientation qui correspond à un alignement quasiment parfait des domaines cristallins liquides, alors que l'alignement de la chaîne est négligeable. Un tel résultat est incompatible avec une orientation des groupes mésogènes induite par un couplage avec la chaîne principale. Finkelmann *et al.* ont observé le même phénomène (40). On a également noté que, quand on étire des PCLCL nématiques 2 degrés au dessous de T_{NI}, on obtient une orientation des groupes mésogènes presque aussi élevée qu'aux températures inférieures (6), alors que quand l'échantillon est étiré au-dessus de T_{NI} l'orientation devient nulle. Ce résultat démontre l'importance des phénomènes coopératifs dans l'orientation des groupes mésogènes. De même, un étirement au-dessus de T_{NI} ne provoque pas d'orientation des groupes mésogènes, mais dès qu'on refroidit en dessous de cette température, il apparaît une orientation (41). Or, dans toutes les expériences décrites ci dessus l'orientation de la chaîne principale ne varie pas. L'apparition ou la disparition de l'orientation des groupes mésogènes ne peut donc pas être causée par un couplage avec la chaîne principale. De même, Zentel et Benalia ont observé une inversion de l'orientation des groupes mésogènes dans un de leur PCLCL nématique réticulé lorsque la structure de la chaîne principale et du groupe terminal sont modifiés. Ce résultat montre que des facteurs autres que la parité du nombre de CH₂ dans l'espaceur déterminent l'orientation des groupes mésogènes dans le champ mécanique. Enfin, comme on a vu dans la section 1-4-2-1, on a observé que l'orientation des groupes mésogènes d'un PCLCL de type polyméthacrylate ayant 6 CH₂ dans l'espaceur est parallèle au champ quand on l'étire à

certaines températures et perpendiculaire quand on l'étire à d'autres températures (27). Il est peu probable que cette inversion de l'orientation soit due à un changement de signe du couplage de type pivot, surtout pour un espaceur de cette longueur. L'interprétation du résultat précédent par le modèle est qu'il pourrait y avoir des transitions entre les phases N_I et N_{III} lorsque la température varie. Or, aucune transition de ce type n'a jamais été observée à notre connaissance. Il y a donc un autre argument, et non le moindre, qui s'oppose à cette théorie.

Les paragraphes précédents montrent que l'effet de couplage entre la chaîne principale et le groupe mésogène est insuffisant pour être responsable de l'orientation observée lors de nombreuses expériences. De plus, bien qu'il y ait de nombreuses références dans la littérature qui utilisent la force mécanique pour obtenir la structure de monodomaine, on trouve très peu d'études qui ont tenté de comprendre les mécanismes impliqués par cet alignement. La direction de l'orientation des groupes mésogènes dans les PCLCL soumis à un champ mécanique reste donc un phénomène mal compris et représente un sujet important des recherches fondamentales, malgré que le modèle détaillé ci-dessus soit intéressant et explique un certain nombre de résultats expérimentaux. Cette situation nous a motivé à tenter de mieux comprendre le comportement des PCLCL dans un champ mécanique en élaborant un nouveau modèle et en faisant les expériences correspondantes afin de contribuer à l'avancement des connaissances fondamentales dans ce domaine. Dans le chapitre 4 sera décrit le modèle que nous avons développé ainsi que les expériences que nous avons réalisé pour avoir une idée de son bien fondé.

CHAPITRE 2

METHODES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre vont être décrites en détail les principales techniques qui ont été utilisées pour obtenir les résultats expérimentaux présentés dans cette thèse. Les synthèses des PCLCL utilisés dans ces études vont d'abord être décrites. Ensuite, seront décrites les diverses techniques de caractérisations des PCLCL et de leurs intermédiaires de synthèse, ces techniques permettant notamment de connaître les températures de transition entre les différentes mésophases. La partie suivante décrira le principe et la méthode expérimentale de détermination de l'orientation des composants des PCLCL à l'aide du dichroïsme IR, ainsi que ses avantages par rapport aux autres techniques de mesure du paramètre d'ordre. Il sera en particulier discuté de l'utilisation de certaines bandes d'absorption caractéristiques pour le calcul des paramètres d'ordre. Dans les deux dernières parties seront décrites les techniques et procédures utilisées dans les expériences d'orientation dans un champ magnétique et mécanique dont les résultats seront présentés et discutés dans les chapitres 3 et 4 respectivement. En plus de la compréhension de l'orientation des PCLCL dans des champs externes, la mise au point de techniques expérimentales a représenté une partie importante du travail ayant donné cette thèse. En effet, par exemple, l'utilisation du dichroïsme IR comme moyen d'étude de l'orientation dans les PCLCL était au départ un défi intéressant à relever. Plusieurs méthodes expérimentales ont ainsi été développées afin de mener à bien ces projets de recherche.

2-1 Synthèse et caractérisation des PCLCL utilisés

Les PCLCL utilisés pour nos études dans un champ magnétique et mécanique sont présentées dans le tableau 1. On y retrouve pour chaque PCLCL l'acronyme qui sera utilisé dans toute la suite de cette thèse, les températures de transition des PCLCL mesurées par calorimétrie

différentielle à balayage à la vitesse de 10 °C/mn et les masses molaires moyennes déterminées par chromatographie par perméation de gel en utilisant des échantillons de polystyrène standard pour la calibration. Les pourcentages de Na sont ceux calculés à partir des quantités utilisées pour les synthèses de BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na.

Tableau 1. Acronymes, températures et enthalpies de transition et masses molaires moyennes des PCLCL utilisés. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la littérature.

Acronyme	T _g °C	T _{NrS} °C	ΔH _{NrS} J/g	T _{SN} °C	ΔH _{SN} J/g	T _{NI} °C	ΔH _{NI} J/g	M _n g/mol	M _w g/mol
BiPA5	39 (40)			112		117 (120)	1,55	79 000	140600
BiPA5-0,07Na	37			102		107	1,50		
BiPA5-0,09Na	37			83		88	1,55		
BiPA6	35 (35)	80 (83)	0,04	119 (112)	0,06	129 (122)	1,30	25 000 (13200)	37500 (25 000)
P6BA-OCH ₃	25			94	2,7	119	2,10	12 700	16500
AZO-OCH ₃	33			83	0,15	139	0,65	7 500	9000

T_g: température de transition vitreuse

T_{NrS}: température de transition nématique réentrant - smectique

T_{SN}: température de transition smectique - nématique

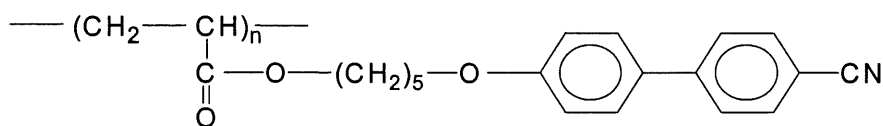
T_{NI}: température de transition nématique - isotrope

M_n: masse molaire moyenne en nombre

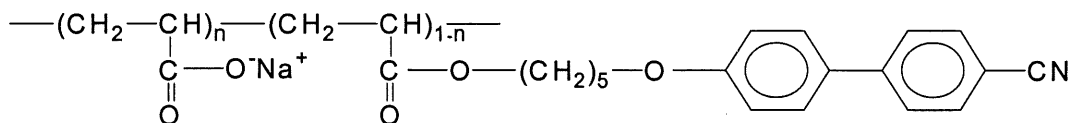
M_w: masse molaire moyenne en masse

Etant donné leur méthode de synthèse qui sera décrite plus loin, les ionomères BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na ont des masses similaires à celles du PCLCL non ionique BiPA5.

Les structures chimiques de ces PCLCL sont les suivantes:

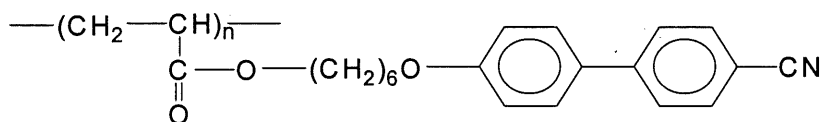


BiPA5

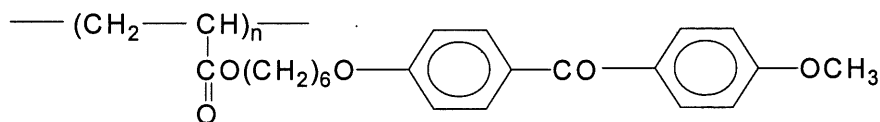


$n = 0,07$: BiPA5-0,07Na

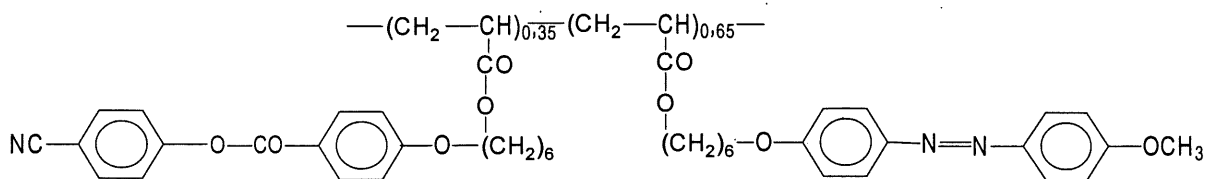
$n = 0,09$: BiPA5-0,09Na



BiPA6



P6BA-OCH₃



AZO-OCH₃

Ce sont tous des polyacrylates, mais ils se différencient l'un de l'autre par leur groupe mésogène rigide (biphényle, benzoate de phényle et azobenzène), la longueur du bras espaceur (5 ou 6 CH₂), le groupe terminal (CN ou OCH₃), et la composition des unités monomériques pour les copolymères (AZO-OCH₃ et les deux ionomères). Les acronymes utilisés reflètent une partie de ces informations. Parmi ces PCLCL, BiPA5, composé intéressant à étudier car il

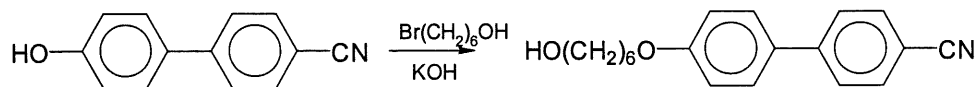
forme une phase smectique et une phase nématique, et ses deux ionomères ainsi que P6BA-OCH₃, qui lui aussi forme deux mésophases de structure très différentes, ont été synthétisés antérieurement dans ce laboratoire et étaient disponibles pour les études décrites dans cette thèse. Par contre BiPA6, PCLCL idéal pour une étude du comportement dans un champ mécanique car il forme trois mésophases de structures différentes, et AZO-OCH₃, qui en forme deux, ont du être synthétisé pour ces projets. On décrira ces synthèses dans la suite du texte. Avant cela, il faut mentionner que la préparation de BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na, PCLCL contenant des ions, a été le sujet d'un article (42). Cette préparation consiste principalement à faire réagir le PCLCL avec NaOH. La réaction est une simple saponification par NaOH des groupements esters présent dans la chaîne latérale de BiPA5. La procédure expérimentale de la saponification consiste à dissoudre le PCLCL dans le DMF (5% en masse), à agiter le mélange 24 heures durant et à purger la solution 1 heure avec de l'azote sec avant d'ajouter une solution fraîchement préparée de NaOH 0.05 mol/L. La quantité de soude ajoutée dépend du degré de saponification désiré. On fait durer la réaction 24 heures puis on précipite le mélange réactionnel dans l'éther à environ -25°C. Le composé obtenu est purifié par une dissolution dans le DMF et une précipitation identique à la première. La synthèse de P6BA-OCH₃ est similaire à celles de BiPA6 et AZO-OCH₃ qui vont être détaillées dans la section suivante.

2-1-1 Synthèse de BiPA6

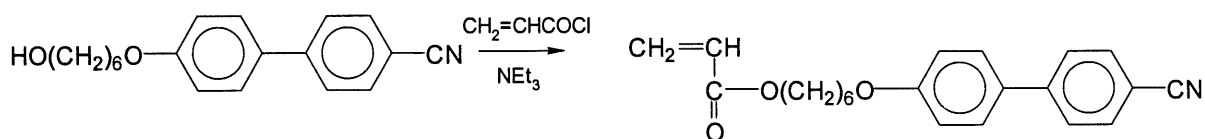
2-1-1-1 Synthèse du monomère

Le monomère acrylique a été synthétisé en assemblant entre eux les trois blocs qui le constituent, similairement à la méthode de Shibaev *et al.* (43). Lors de la première étape on a attaché le bras espaceur au biphenyle par une réaction de substitution classique de l'hydroxyde du réactif par un groupement 6-hydroxy-hexyloxy pour obtenir le composé intermédiaire 1. C'est une réaction de substitution nucléophile standard. On utilise l'hydroxyde de potassium comme base afin de rendre le groupe phénol plus nucléophile et un bromure car il est bien connu que le brome est un bon groupe partant. L'acrylate 2 a ensuite été ajouté par une

réaction d'addition de 1 sur le chlorure d'acryloyle. De façon similaire on utilise la triéthylamine comme base afin de rendre le groupement hydroxy du composé 1 plus nucléophile et donc plus réactif. Cette réaction se fait à l'ambiante car le chlorure d'acryloyle est un composé très réactif. Les procédures expérimentales utilisées lors de cette synthèse vont être décrites dans les paragraphes suivants. Cette méthode de synthèse est décrite ci dessous:



1



2

Synthèse de 1: 8,74 g (44,8 mmol) de 4-hydroxy 4'-cyano biphenyle sont placés dans 34 ml de méthanol 99,8 %. On chauffe à reflux. On ajoute ensuite goutte à goutte 2,91 g (51,8 mmol) de KOH dans 15 ml de méthanol. Toujours sous reflux du solvant on ajoute enfin 10 g (55 mmol) de 6-bromo-1-hexanol 95 %. 20 minutes plus tard un solide blanc (KBr) commence à se déposer sur les parois du tricol. La solution, limpide après le dernier ajout, devient de plus en plus trouble. 24 heures après l'ajout de l'halogénure une chromatographie sur couche mince montre que la majorité du biphenol a réagi. On arrête alors le chauffage et on ajoute 40 ml de chloroforme 99,8 % et 40 ml d'eau distillée au mélange réactionnel. On lave la phase organique avec 4 fois 40 ml d'eau distillée afin d'éliminer KBr puis on la sèche sur Na_2SO_4 . Après évaporation du solvant on purifie le produit brut par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange d'hexane et d'acétate d'éthyle distillés 50 % en volume comme éluant. Après évaporation de la majorité du solvant à l'évaporateur rotatif on sèche le produit une journée sous vide à température ambiante. On obtient ainsi 8,42 g d'un produit blanchâtre et cristallin (rendement 64 %). Ce produit a été caractérisé par diverses techniques qu'on décrira dans la suite du chapitre. Son point de fusion est 98 °C. Les bandes IR principales du produit

sont (en cm^{-1}): 3500 3050 2945 2915 2870 2230 1605 1525 1495 1470 1290 1250 1180 1050 1030 1000 825 565 530. Le spectre RMN ^1H est composé des signaux suivants: 7,65 ppm massif (M) 4H, 7,5 ppm doublet (d) 2H, 7 ppm d 2H, 4 ppm triplet (t) 2H, 3,7 ppm t 2H, 1,85 ppm M 2H, 1,7-1,4 ppm M 6H.

Synthèse de 2: On dépose 8,231 g (27,9 mmol) de 1 dans 146 ml de benzène 99,7 %. On chauffe pour dissoudre le composé puis on refroidit à l'ambiante. On ajoute alors 5,4 ml (38,6 mmol) de triéthylamine 99 %. La solution est limpide. 25 minutes après l'addition de l'amine on ajoute 3 ml (36,3 mmol) de chlorure d'acryloyle 96 % goutte à goutte. On note un dégagement de chaleur ainsi que l'apparition de vapeurs (HCl) et de précipités. Afin de réduire la trop grande réactivité du chlorure d'acryloyle on rajoute 20 ml de benzène 99,7 % et on place le milieu réactionnel sous une atmosphère d'azote sec et on le laisse à la température ambiante. 22 heures après le dernier ajout on arrête la réaction en ajoutant 60 ml d'une solution aqueuse de 5 % de Na_2CO_3 dans le but de neutraliser HCl. On lave ensuite 2 fois à l'eau et on sèche sur MgSO_4 . Le produit est purifié par une chromatographie sur colonne de silice avec un mélange hexane acétate d'éthyle distillés 70/30 en volume puis par 2 recristallisations dans le méthanol 99,8 %. On sèche une nuit sous vide à température ambiante. On obtient ainsi 4.43 g d'un produit blanc cristallin et bien sec (rendement 46 %) de point de fusion 72°C . IR (cm^{-1}): 2940 2220 1715 1600 1470 1410 1290 1265 1245 1200 1180 990 820 cm^{-1} . RMN ^1H : 7,7 ppm M 4H, 7,55 ppm d 2H, 7 ppm d 2H, 6,4 ppm d 1H, 6,1 ppm doublet de doublet (dxd) 1H, 5,8 ppm d 1H, 4,2 ppm t 2H, 4 ppm t 2H, 1,9-1,45 ppm M 4H, 1,6-1,4 ppm M 4H.

2-1-1-2 Polymérisation

BiPA6 a été obtenu par polymérisation radicalaire de 2 selon la procédure standard (1 mol % d'initiateur dans le toluène) qui va être décrite dans le paragraphe suivant.

On dissout 3 g de 2 (8,60 mmol) dans 30 ml de toluène 99,8 %. On ajoute 14,1 mg (0,086 mmol) de 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) recristallisé qui se dissout rapidement. Le

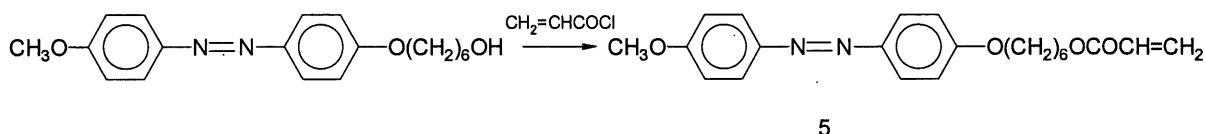
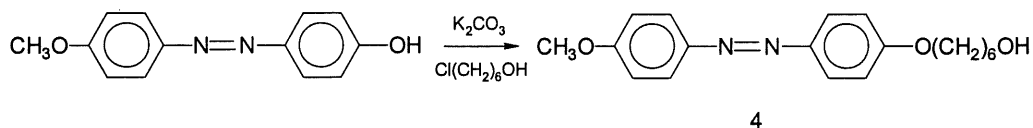
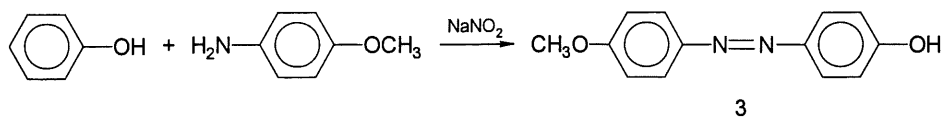
milieu réactionnel est placé sous un courant d'azote sec puis chauffé. Après 21 heures à 56 °C le mélange réactionnel est refroidi puis précipité goutte à goutte dans l'éther diéthylique 99 % à -25 °C. Le produit est collecté et rincé puis purifié de nouveau par dissolution dans le chloroforme et reprécipitation similaire. Après une nouvelle filtration et un nouveau rinçage le polymère est ensuite séché sous vide à 40 °C pendant 6 jours. On obtient ainsi 1,45 g de BiPA6 sec (rendement 48,3 %). Le PCLCL a ensuite été caractérisé à l'aide de toutes les techniques disponibles.

2-1-2 Synthèse de AZO-OCH₃

AZO-OCH₃ a été obtenu par une copolymérisation de deux monomères acryliques. Le comonomère comportant le groupe CN a été synthétisé par ailleurs.

2-1-2-1 Synthèse du monomère

Le principe de la synthèse du comonomère contenant le groupe azo est le même que celui de la synthèse de 2: on construit la molécule en assemblant les composants un par un. La synthèse est décrite dans la page suivante. La première étape consiste à synthétiser l'azobenzène 3. Pour cela on fait réagir le sel de diazonium de la para - anisidine avec le phénolate de sodium. Lors cette réaction le pH doit être bien contrôlé. Le sel de diazonium est préparé en milieu acide puis ajouté lentement à la solution basique du phénolate. Ainsi le sel réagit avec le phénolate en excès avant d'être décomposé par le milieu basique tandis que le phénolate reste sous sa forme déprotonnée. Cela est nécessaire car le phénol ne réagit pas sous sa forme neutre (44). Le bras espaceur est ensuite introduit dans la molécule par une substitution du même type que précédemment, et l'acrylate est lui aussi ajouté par une réaction semblable à celle de la première synthèse. Les procédures expérimentales utilisées lors de ces deux étapes s'inspirent de celles publiées par Angeloni *et al.* (45). Etant donné la faible réactivité du comonomère azo pur une concentration de 2 mol % de l'AIBN a été utilisée pour la copolymérisation. Les détails expérimentaux concernant cette synthèse vont être donnés dans les paragraphes



suivants.

Synthèse de 3: 40 g de para anisidine 99 % (325 mmol) sont dissout dans un mélange de 79 ml de HCl aqueux 37 % et de 39 ml d'eau distillée. On prépare dans le même temps une solution de 22,1 g (320 mmol) de nitrite de sodium 97 % dans 55 ml d'eau qu'on ajoute ensuite à la solution de para-anisidine qu'on maintient à une température inférieure à 10 °C étant donné la forte réactivité de NaNO₂. La solution de para-anisidine passe d'une couleur bleue à marron. On prépare une troisième solution aqueuse en dissolvant 12,93 g (323 mmol) de soude et 31 g (330 mmol) de phénol 99 % dans 85 ml d'eau. En maintenant pour les mêmes raisons la température de cette solution inférieure à 10 °C on lui ajoute lentement la solution de para anisidine. Un précipité orangé apparaît. Le pH reste basique ce qui permet au phénol de rester déprotonné. On ajoute ensuite 200 ml d'eau afin de mieux solubiliser les réactifs et de la soude afin de maintenir le pH autour de 7 puis on place le milieu réactionnel à température ambiante. 18 heures après la fin de l'ajout on récupère le produit, qui est insoluble dans le milieu réactionnel, en filtrant le mélange réactionnel. Le produit est ensuite purifié par deux recrystallisations dans un mélange d'eau et de méthanol. Après filtration le produit est séché sous vide 3 jours à environ 40 °C. On obtient ainsi 53.02 g d'un solide cristallin orangé (rendement 73 %) de point de fusion 139 °C (litt. 142 °C). IR (cm⁻¹): 3415 3025 2990 2850 2845 1595 1585 1495 1440 1350 1230 1175 1150 840 555 530. RMN ¹H: 7,85 ppm M 4H, 7 ppm M 4H, 3,9 ppm singulet (s) 3H.

Synthèse de 4: 52,8 g (232 mmol) de 3 sont placés dans un bicol. On ajoute un excès de K_2CO_3 anhydre et 158 ml de DMSO 99,9 %. On chauffe jusqu'à ce que la température soit aux environs de 130 °C. On ajoute alors 34 ml de 6-chloro-1-hexanol 96 % (255 mmol). On laisse ensuite le milieu réactionnel à cette température pendant 4 heures. Au bout de ce temps on arrête le chauffage puis on précipite le mélange réactionnel dans 500 ml de soude aqueuse 10 %. Le produit insoluble dans le mélange réactionnel en est séparé par une filtration. Il est ensuite rincé à l'eau puis séché. Le produit brut est purifié par deux recristallisations dans l'éthanol absolu. Il est ensuite séché sous vide 2 jours à environ 50 °C. On obtient 44,81 g de solide (rendement 59 %) de point de fusion 126 °C (litt. 126 °C). IR (cm^{-1}): 3280 2960 2940 2860 2840 1605 1585 1500 1320 1295 1250 1180 1150 1110 1025 845 555. RMN 1H : 7,9 ppm M 4H, 7 ppm M 4H, 4,05 ppm t 2H, 3,9 ppm s 3H, 3,7 ppm t 2H, 1,9-1,8 ppm M 2H, 1,7-1,4 ppm M 6H.

Synthèse de 5: 10,5 g (32 mmol) du composé 4 sont déposés dans un bicol et placés dans un courant d'azote sec. On ajoute 110 ml de THF fraîchement distillé et on remet le mélange sous azote. On ajoute 5,3 ml (38 mmol) de triéthylamine puis 60 ml de THF afin de mieux dissoudre l'alcool et on remet sous azote. On place le mélange réactionnel dans un bain de glace avant d'ajouter 3 ml (36,9 mmol) de chlorure d'acryloyle. On observe les mêmes phénomènes que pour la synthèse du monomère précédent. On met ensuite le mélange réactionnel à température ambiante toujours sous courant d'azote. 21 heures après l'addition du chlorure d'acryloyle on arrête la réaction. Le produit insoluble est séparé du milieu réactionnel par filtration puis rincé. Il est purifié par deux recristallisations dans le méthanol et séché 43 heures sous vide à 32 °C. On obtient 2,25 g (rendement 19 %) d'un solide cristallin de point de fusion 94.5 °C (litt. 89 °C). IR (cm^{-1}): 3055 2940 2865 1715 1600 1585 1500 1475 1405 1250 1200 1145 1105 845 545. RMN 1H : 7,9 ppm M 4H, 7 ppm M 4H, 6,4 ppm d 1H, 6,1 ppm de 1H, 5,8 ppm d 1H, 4,2 ppm t 2H, 4,05 ppm t 2H, 3,9 ppm s 3H, 1,9-1,7 ppm M 4H, 1,6-1,4 ppm M 4H.

2-1-2-2 Copolymérisation

2,64 mmol de chacun des deux comonomères sont placés dans un ballon. On ajoute 17,3 mg d'AIBN puis 11 ml de benzène. Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans un tube. Le mélange est refroidi à l'azote liquide et le tube est mis sous vide puis scellé. Après avoir été remis à température ambiante le mélange est chauffé 27 heures à 70 °C. Au bout de ce temps on arrête le chauffage puis on précipite le mélange réactionnel dans le méthanol. Le copolymère est collecté puis repurifié par une dissolution dans le benzène et une reprecipitation identique. Le copolymère est séché 24 heures sous vide à 65 °C. On obtient ainsi 0,72 g de copolymère (rendement 35 %). Le copolymère est ensuite caractérisé comme BiPA6.

2-1-3 Techniques de caractérisation

Dans cette section nous allons parler des techniques qui ont été utilisées pour connaître les caractéristiques chimiques, morphologiques et thermodynamiques des composés, polymériques ou non, utilisés pour nos études.

2-1-3-1 Calorimétrie différentielle à balayage

Les transitions entre les différentes phases ont été caractérisées par calorimétrie différentielle à balayage. Cette technique consiste à faire varier la température d'un échantillon à une vitesse bien définie et à mesurer la différence entre la puissance échangée par celui-ci et celle échangée par une référence. Lors d'un chauffage à partir de l'état vitreux, dans la courbe enregistrée en fonction de la température, la T_g a la forme d'un brusque saut de la courbe et est déterminée par la température de pente maximale. Les transitions entre phases ou entre celles-ci et l'état isotrope apparaissent sous la forme de pics endothermiques; les températures correspondantes sont déterminées par le maximum du pic et les enthalpies par son aire. On observe les mêmes pics endothermiques lors de la fusion d'un composé solide. Lors du

refroidissement suivant, la courbe est inversée par rapport à l'axe des ordonnées et les pics sont exothermiques. Les courbes appelées des thermogrammes sont enregistrées avec un calorimètre différentiel à balayage Perkin-Elmer DSC-7 à la vitesse de 10 °C/min. La masse de l'échantillon est d'environ 10 g. Comme exemple la figure 8 représente les thermogrammes de BiPA6 lors du refroidissement après 5 minutes dans l'état isotrope et du chauffage suivant. On voit ainsi apparaître la transition vitreuse à T_g et à des températures plus élevées des transitions de phases dont les pics endothermiques sont intenses ou très faibles.

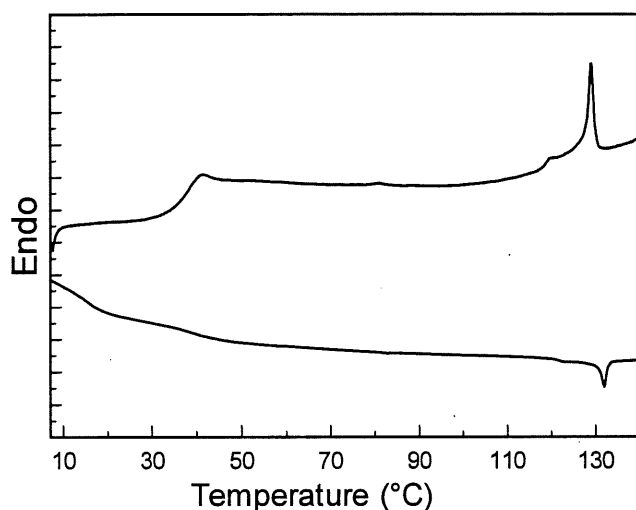


Figure 8. Thermogrammes de BiPA6. La courbe du haut a été enregistrée lors du chauffage et celle du bas lors du refroidissement.

2-1-3-2 Microscopie optique polarisante

La microscopie optique sous polariseurs croisés est une des autres techniques qui a été utilisée. Elle sert à confirmer les températures de transition et à noter les textures des différentes mésophases. L'appareil est un microscope Leitz DMRP. Les différents échantillons, installés dans une platine chauffante Parker permettant de contrôler précisément la température, ont été

placés entre deux polariseurs croisés et observés sous lumière transmise. Pour les mêmes raisons d'équilibre, on a chauffé les échantillons dans l'état isotrope avant de les observer. La figure 9 montre les textures typiques d'une mésophase smectique et d'une mésophase nématique de P6BA-OCH₃.

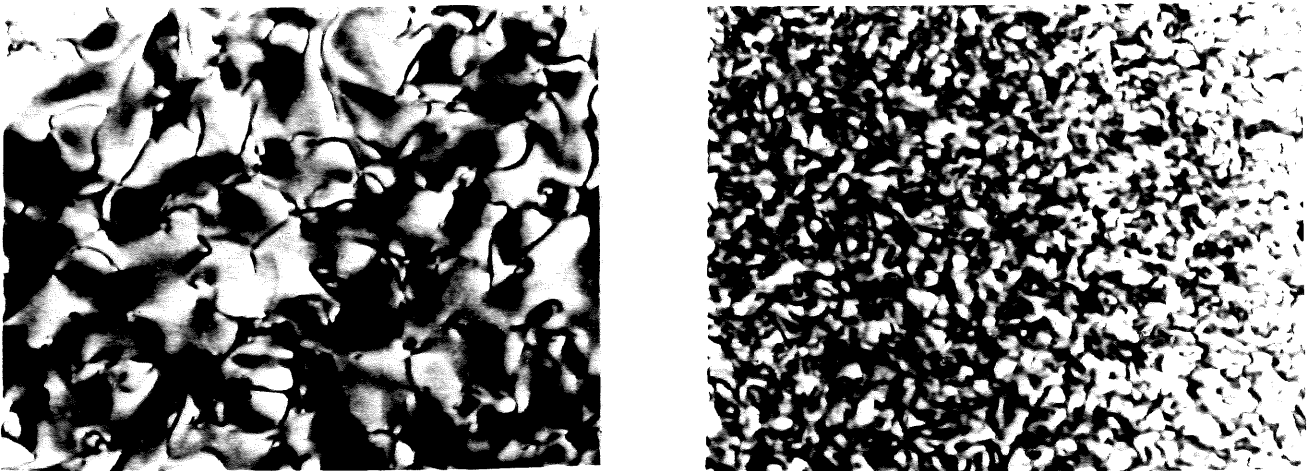


Figure 9. Photographies sous polariseurs croisés de BiPA6 dans l'état smectique (gauche) et dans l'état nématique (droite) prises avec un grossissement de 250.

2-1-3-3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) a été utilisée à la fois pour mesurer l'orientation des différents composants des PCLCL à l'aide de la technique du dichroïsme et pour connaître les caractéristiques chimiques des PCLCL et de leurs intermédiaires de synthèse. Elle a aussi permis de calculer la composition du copolymère AZO-OCH₃ car c'est une technique quantitative. Il a suffi pour cela de comparer l'absorbance relative à la bande du CO de la vibration du CN, caractéristique d'un des deux comonomères, à l'absorbance relative de

l'homopolymère (l'absorptivité du groupement ne varie pas). Le principe du dichroïsme infrarouge (IR) va être décrit dans la section 2-2.

2-1-3-4 Résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie RMN a été utilisée pour confirmer la structure chimique des intermédiaires de synthèse. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RMN Bruker AC 300. On a utilisé une impulsion de 90 ° et le chloroforme deutérié comme solvant.

2-1-3-5 Chromatographie par perméation de gel

Les masses molaires moyennes des PCLCL ont été déterminées par la technique de la chromatographie par perméation de gel à l'aide d'un chromatographe Waters 515. Le THF a été utilisé comme solvant et la colonne de styragel Waters a été calibrée avec des standards de polystyrène de masse connue.

2-2 Dichroïsme infrarouge

2-2-1 Principe

L'absorbance d'une bande IR mesurée à partir d'un spectre IR est une fonction, entre autres, de l'orientation relative du champ électrique E de la radiation IR et du moment de transition associé à la vibration à l'origine de la bande, noté M . Ce moment de transition est un vecteur dont la direction et l'amplitude sont déterminées par la variation du moment dipolaire total du groupement lors de la vibration. L'absorbance A est directement proportionnelle au produit scalaire de E et M selon l'équation:

$$A = C (E.M)^2 = C(EM\cos\delta)^2 \quad [2.1]$$

ou C est une constante de proportionnalité et δ est l'angle entre E et M . Dans le cas d'un polymère, l'absorbance mesurée sur le spectre provient bien sûr des moments de transition de la totalité de ses groupements vibrant. Généralement le moment de transition d'une vibration fait un angle bien défini avec l'axe de l'unité structurale étudiée. Par exemple, le moment de transition de la vibration d'élongation symétrique du groupe CH_2 fait un angle de 90° avec l'axe du squelette du polyéthylène. Lorsqu'un polymère est isotrope l'absorbance mesurée est toujours la même quelle que soit la direction de polarisation du faisceau IR car les moments de transition M sont orientés de façon aléatoire. Par contre, si le polymère est orienté ces moments de transition deviennent aussi orientés préférentiellement dans une certaine direction. Dans ce cas, selon l'équation 2.1, l'absorbance mesurée dépend de la direction de polarisation de la radiation IR. Ceci est la base du dichroïsme.

Le dichroïsme infrarouge est une des techniques expérimentales les plus utilisées pour calculer le degré d'orientation des polymères car elle a plusieurs avantages par rapport aux autres techniques, notamment la simplicité et la possibilité de mesurer les paramètres d'ordre des différents groupements constituant les polymères. Pour une unité structurale d'intérêt, que ce soit la chaîne principale ou le groupe latéral, on peut mesurer son paramètre d'ordre dès qu'on peut mesurer l'absorbance d'une de ses vibrations. Le moment de transition de cette vibration M fait un certain angle avec l'axe de cette unité structurale. La situation est montrée schématiquement dans la figure 10.

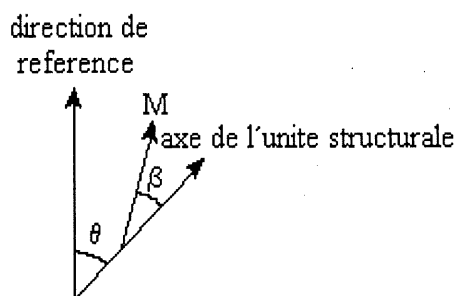


Figure 10. Schéma des différents angles intervenant lors de l'absorption de la radiation IR.

β est l'angle entre le moment de transition de la vibration M et l'axe de l'unité structurale étudiée et θ est l'angle entre l'axe du groupement et la direction de référence. Cette direction de référence est généralement la direction du champ extérieur provoquant l'orientation, comme par exemple la direction du champ magnétique ou celle de l'étirement mécanique.

La mesure consiste à prendre deux spectres dont l'un est enregistré avec le champ électrique du faisceau IR polarisé parallèlement à la direction de référence, ce qui donne A_{\parallel} , et l'autre avec le champ électrique polarisé perpendiculairement, ce qui donne A_{\perp} . Le rapport dichroïque R est défini par la relation:

$$R = A_{\parallel}/A_{\perp} \quad [2.2]$$

Le paramètre d'ordre des différentes unités structurales d'un polymère peut se déduire du rapport dichroïque d'une de ses vibrations par la relation (46):

$$P_2 = (R-1)(R_0+2)/(R+2)(R_0-1) \quad [2.3]$$

où $R_0 = 2\cot^2\beta$. Deux situations sont souvent rencontrées :

1) $\beta = 0^\circ$, ce qui conduit à:

$$P_2 = (R-1)/(R+2)$$

2) $\beta = 90^\circ$, il en résulte:

$$P_2 = -2(R-1)/(R+2)$$

Le paramètre d'ordre, comme déjà mentionné au chapitre 1, est défini par:

$$P_2 = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2 \quad [2.4]$$

où θ est l'angle entre la direction du champ extérieur et l'axe de l'unité structurale dont on veut mesurer le degré d'orientation, soit l'axe du groupement dans le cas présent.

2-2-2 Utilisation du dichroïsme infrarouge pour les PCLCL

Relativement peu d'études ont utilisé le dichroïsme IR pour caractériser l'orientation dans les PCLCL. Un des objectifs de nos études est d'exploiter cette technique pour les recherches dans les PCLCL. Nous avons notamment tenté, quand cela est possible, de mesurer simultanément le comportement orientationnel des différents constituant des PCLCL, ce qui à notre connaissance n'a pas été fait dans les études publiées précédemment. Les constituants des PCLCL sont le groupe mésogène, le bras espaceur et la chaîne principale. Leurs axes sont définis dans la figure 11 qui utilise BiPA5 comme exemple.

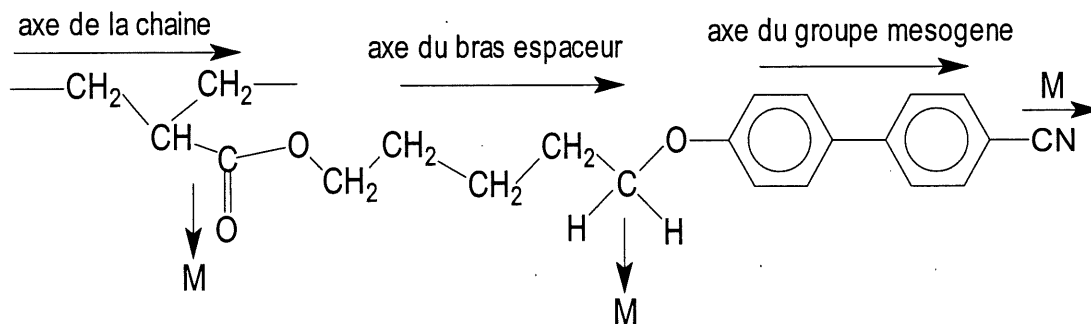


Figure 11. Orientation des moments de transition des vibrations utilisées pour le calcul des P_2 par rapport à l'axe des groupements de BiPA5.

Le spectre IR de BiPA5 entre 1450 et 3100 cm^{-1} est montré dans la figure 12. On voit que la bande d'élongation du CN à 2240 cm^{-1} se trouve dans une zone où il n'y a pas d'autres bandes et permet donc de calculer le paramètre d'ordre des groupes mésogènes de BiPA5 qu'on note $P_{2, \text{més}}^{\text{CN}}$ avec une erreur très faible car de plus elle se détache nettement de la ligne de base rectiligne. Son intensité est suffisante pour que la différence entre $A_{\parallel}^{\text{CN}}$ et A_{\perp}^{CN} soit

importante. Il en est de même pour la bande d'élongation du CO à 1730 cm^{-1} qui, même si elle est trop intense pour être quantitative, permet de voir que la chaîne principale de BiPA5 a une orientation nulle et celle d'élongation antisymétrique des CH_2 à 2940 cm^{-1} qui permet de calculer, après redressement de la ligne de base, le paramètre d'ordre du bras espaceur noté P_2 , espaceur. La bosse à 2300 cm^{-1} est due au CO_2 .

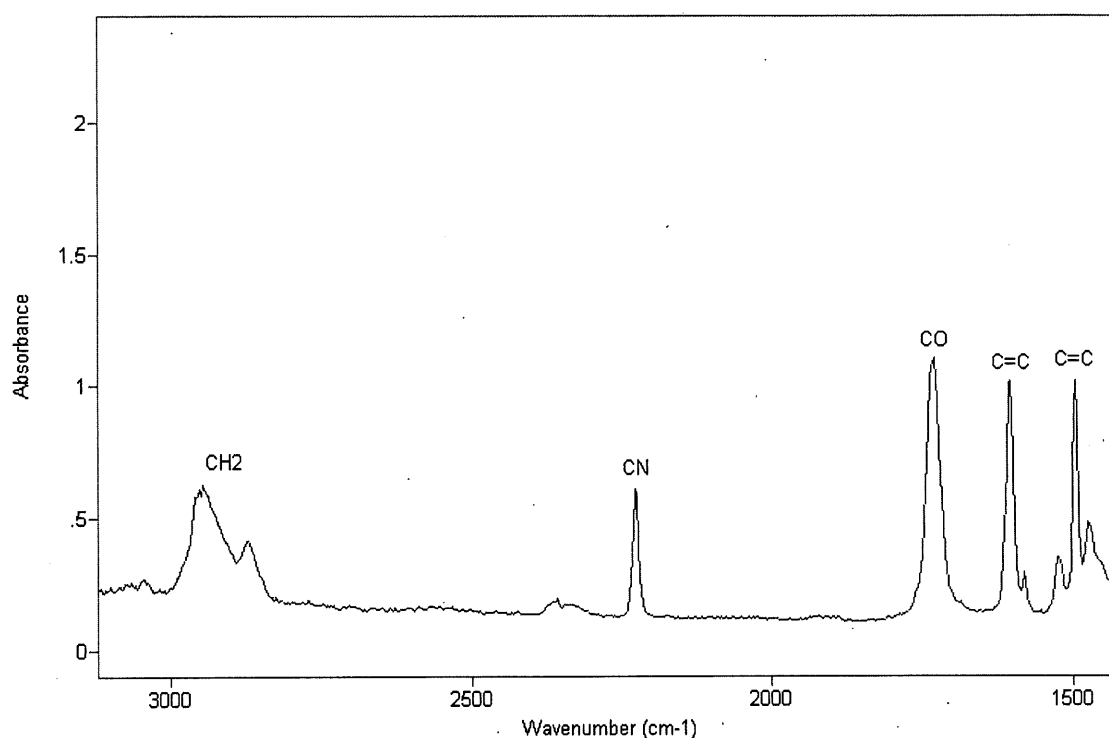


Figure12. Spectre infrarouge d'un échantillon de BiPA5 non orienté.

La figure 11 a montré clairement les orientations relatives des axes des différents groupements et des moments de transition M et donné les derniers éléments pour effectuer les calculs des différents paramètres d'ordre. En résumé:

- 1) Pour la bande du CN, M est parallèle à l'axe du groupe mésogène.

- 2) Pour la bande du CO, M est essentiellement perpendiculaire à l'axe de la chaîne principale puisque le plan défini par le groupement CCO est dans un plan perpendiculaire à l'axe de la chaîne principale, défini ici par les 2 CH₂ voisins du groupement CHCO.
- 3) Pour la bande d'élongation antisymétrique du CH₂, M est perpendiculaire à l'axe de l'espaceur puisqu'il est dans le plan du CH₂ lui-même perpendiculaire à l'axe formé par les 2 C voisins.

Dans ce qui suit, nous donnons deux exemples montrant les calculs à partir des données IR que nous avons fait afin de déterminer les P₂ des différents constituants.

1) Orientation de BiPA5 et de ses ionomères dans le champ magnétique

Les résultats de l'orientation dans le champ magnétique décrit au chapitre 3 ont utilisé BiPA5 et ses deux ionomères. Dans ce cas P_{2, méso} peut être mesuré à l'aide de la bande d'élongation du groupe CN. Le calcul de P_{2, espaceur} est plus compliqué car la contribution du CH₂ de la chaîne principale doit être éliminée. Le détail des calculs va être montré dans ce qui suit. Comme on a déjà vu, M étant parallèle à l'axe du CN, on a P_{2, méso} = (R-1)/(R+2).

Comme vu plus haut, le calcul du paramètre d'ordre de l'espaceur se fait à partir de la vibration d'élongation des CH₂ à 2940 cm⁻¹. Or la chaîne principale de ce PCLCL comporte elle aussi un groupe CH₂. Le calcul doit donc prendre en compte la contribution de ces groupes à l'absorbance à cette longueur d'onde. Comme l'angle β est égal à π/2 on a:

$$P_{2, \text{espaceur}} = -2 (R'-1)/(R'+2) \quad [2.5]$$

ou R' = A'_{||}/A'_⊥. A'_{||} et A'_⊥ sont les absorbances des CH₂ de l'espaceur. Le rapport R mesurable est:

$$R = (A'_{||} + A''_{||}) / (A'_{\perp} + A''_{\perp}) \quad [2.6]$$

A''_{\parallel} et A''_{\perp} sont les absorbances des CH_2 de la chaîne principale. On sait qu'il y a 5 CH_2 de l'espaceur pour un CH_2 de la chaîne principale. En considérant les absorbances totales et en supposant que l'absorptivité des 2 CH_2 est la même on a:

$$(A'_{\parallel} + 2A'_{\perp})/3 = 5(A''_{\parallel} + 2A''_{\perp})/3 \quad [2.7]$$

L'orientation de la chaîne principale dans le champ magnétique est négligeable, donc:

$$A''_{\parallel} = A''_{\perp} \quad [2.8]$$

A l'aide des équations 2.6, 2.7 et 2.8 on obtient:

$$R' = (17R - 2)/(16 - R) \quad [2.9]$$

En remplaçant R' par sa valeur dans l'équation 2.5 on trouve:

$$P_{2, \text{espaceur}} = -2,4 (R - 1)/(R + 2)$$

2) Orientation de P6BA-OCH₃ par la force d'extension

Dans l'étude du chapitre 4 nous mesurons l'orientation du groupe mésogène et de la chaîne principale. Pour P6BA-OCH₃, $P_{2, \text{mésogène}}$ s'obtient de la même façon que pour BiPA5 à l'aide du dichroïsme de la bande à 1510 cm^{-1} qui est, d'après la structure de ce composé (page 45), une vibration d'élongation des C=C des phényles dont le moment de transition est parallèle au grand axe des groupes mésogènes. Le calcul de $P_{2, \text{chaîne}}$ est plus compliqué à cause de la contribution du CO du groupe mésogène.

On sait que le paramètre d'ordre de la chaîne s'obtient par la relation

$$P_{2, \text{chaîne}} = -2 (R - 1)/(R + 2) \quad [2.10]$$

ou R est le rapport dichroïque mesuré à partir des spectres. Il faut éliminer la contribution au dichroïsme due au CO venant du groupe mésogène. Si on appelle r' le rapport dichroïque des CO de la chaîne principale et r'' celui des CO du groupe mésogène, on a:

$$r' = A'_{\parallel}/A'_{\perp}$$

$$r'' = A''_{\parallel}/A''_{\perp}$$

ou A'_{\parallel} et A'_{\perp} sont les absorbances à 1735 cm^{-1} des CO de la chaîne principale et A''_{\parallel} et A''_{\perp} sont les absorbances des CO des groupes mésogènes. Le rapport dichroïque mesuré à partir des spectres est:

$$R = (A'_{\parallel} + A''_{\parallel})/(A'_{\perp} + A''_{\perp}) \quad [2.11]$$

On peut calculer r'' à partir de $P_{2, \text{més0}}$ par la relation:

$$P_{2, \text{més0}} = (r_0 + 2)/(r_0 - 1) \times (r'' - 1)/(r'' + 2) \quad [2.12]$$

ou comme précédemment $r_0 = 2\cot^2\beta$, β étant l'angle entre le CO et l'axe du groupe mésogène, qu'on peut considérer égal à 60° . On obtient donc:

$$P_{2, \text{més0}} = -8 (r'' - 1)/(r'' + 2) \quad (28) \quad [2.13]$$

Connaissant $P_{2, \text{més0}}$ on peut donc calculer r''. En supposant que les 2 CO ont la même absorptivité, on a

$$(A'_{\parallel} + 2A'_{\perp})/3 = (A''_{\parallel} + 2A''_{\perp})/3 \quad [2.14]$$

En utilisant les équations 2.11, 2.13 et 2.14 on obtient

$$r' = (2r'' - 4R - r''R)/(R - 2r'' - 2) \quad [2.15]$$

Comme pour chaque film R et r'' sont connus on peut donc calculer r' à l'aide de cette relation et ainsi obtenir $P_{2, \text{chaîne}}$.

Les spectres IR ont été enregistrés entre 5000 et 200 cm^{-1} avec un spectromètre FTIR Bomem MB-102 équipé d'un détecteur DTGS. La résolution de l'appareil est de 4 cm^{-1} et les spectres ont été obtenus en accumulant au moins 30 scans. Lors de la mesure, les échantillons des PCLCL dont on veut mesurer les différents paramètres d'ordre sont tout simplement fixés sur le porte-échantillon à l'aide d'un ruban adhésif. Un polariseur de KRS-5 est placé entre l'échantillon et le détecteur du spectromètre. Les spectres IR polarisés sont enregistrés à l'aide d'un petit diaphragme afin d'éliminer les erreurs dues à une mauvaise résolution latérale. Ce petit diaphragme est placé juste derrière l'échantillon afin de ne pas ajouter une erreur due à un alignement imparfait du faisceau. Le paramètre d'ordre du groupement est ensuite obtenu en faisant la moyenne des P_2 calculés pour différentes zones recouvrant tout l'échantillon. Des essais ont démontré qu'un alignement imparfait de la direction d'orientation de l'échantillon avec la direction de polarisation parallèle du polariseur n'engendre sur P_2 qu'une erreur de quelques %. Cette méthode permet donc d'obtenir le paramètre d'ordre macroscopique des différents composants d'un échantillon avec une bonne reproductibilité. De plus cette méthode est rapide puisque par exemple un spectre de 30 scans est enregistré en 90 secondes, durée d'analyse nettement inférieure à celle des autres techniques permettant de calculer le paramètre d'ordre qui vont être décrites dans la section suivante. Pour la mesure du paramètre d'ordre des différents composants d'un PCL, la spectroscopie IR sous lumière polarisée est donc une méthode de choix.

2-2-3 Comparaison du dichroïsme infrarouge avec d'autres méthodes de détermination de l'orientation

Il y a principalement deux autres méthodes qui permettent de calculer le degré d'orientation dans les PCL: la mesure de $\Delta\chi$ du PCL par la méthode de Faraday (47) et la détermination de sa biréfringence Δn (29). Or nous allons voir que chacune de ces méthodes a de sérieux inconvénients. La méthode de Faraday consiste à placer l'échantillon à étudier dans le plateau d'une balance qui est placé dans l'entrefer d'un électroaimant. Dans cette zone existe un gradient de champ magnétique. L'échantillon subit par conséquent une force enregistrée par la balance comme une augmentation de masse apparente et proportionnelle à la susceptibilité magnétique χ du composé. Lorsqu'on fait augmenter l'intensité du champ l'augmentation de χ enregistrée est lente au début puis subit un brusque accroissement quand les groupements s'orientent avant de devenir très faible lorsque l'orientation devient maximale. En extrapolant pour les hautes valeurs du champ on obtient la susceptibilité magnétique du composé pour lequel les groupes mésogènes sont parfaitement alignés parallèlement au champ, c'est à dire χ_{\parallel} . Si on connaît $\bar{\chi}$, la susceptibilité de l'échantillon lorsqu'il n'a aucune orientation, ou si on calcule cette grandeur par extrapolation de la courbe précédente pour les champs nuls, on peut calculer l'anisotropie de susceptibilité magnétique $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ ou χ_{\perp} est la susceptibilité pour un alignement perpendiculaire au champ. Comme $\bar{\chi} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$, on a $\Delta\chi = 3/2 (\chi_{\parallel} - \bar{\chi})$. Le paramètre d'ordre du composé dans un champ intermédiaire se calcule alors en divisant par $\Delta\chi$ la différence entre la susceptibilité mesurée et $\bar{\chi}$.

Cette méthode présente de nombreux inconvénients. Le premier d'entre eux est qu'on ne peut mesurer l'orientation qu'en présence du champ. Il est par conséquent impossible d'étudier la stabilité de l'orientation hors du champ ainsi que les phénomènes de relaxation. De plus, la force magnétique mesurée est très faible (de l'ordre de 10^{-2} N). Pour cette raison, les mesures doivent être faites dans des conditions expérimentales très soignées, on doit notamment utiliser une salle thermostatée. Même dans ces conditions l'erreur est importante puisque le calcul

nécessite au moins une extrapolation pour les intensités élevées, or cette extrapolation ne peut se faire que si la susceptibilité atteint un plateau, ce qui n'est pas toujours le cas.

L'autre méthode courante de détermination du paramètre d'ordre est la mesure de la biréfringence de l'échantillon Δn . Pour calculer ce paramètre on utilise le faisceau lumineux produit par un laser He-Ne et polarisé dans une direction faisant un angle de 45° avec la direction d'alignement du PCL. Le faisceau de référence traverse le même polariseur et un hacheur de lumière qui est solidaire avec le polariseur tournant. Les faisceaux échantillon et de référence donnent donc des signaux sinusoïdaux et rectangulaires de même fréquence. La différence de phase ϕ entre les deux signaux est reliée à la biréfringence par la relation $\Delta n = \phi\lambda/2\pi d + n\lambda/d$ ou d est l'épaisseur de l'échantillon, λ la longueur d'onde du laser He-Ne et n l'ordre de l'angle de phase. ϕ est enregistrée par un phasemètre. En utilisant la méthode de Haller (48), on calcule le paramètre d'ordre qui est égal à la quantité $[(n_e^2 - n_o^2)/(\bar{n}^2 - 1)]/A$, ou $A = \Delta\alpha/\alpha_m$, $\alpha_m = 1/3(\alpha_e + 2\alpha_o)$ et $\bar{n}^2 = (n_e^2 + n_o^2)/3$. α_o , n_o , α_e et n_e sont les polarisabilités et les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire du PCL, respectivement. A s'obtient en traçant la variation de $\log_{10}[(n_e^2 - n_o^2)/(\bar{n}^2 - 1)]$ en fonction de la quantité $-\log_{10}[1 - (T/T_{NI})]$, qui donne une droite. Etant donné qu'à $T = 0^\circ\text{K}$ le paramètre d'ordre est égal à 1, une extrapolation de la droite à 0°K donne $\log_{10}A$. Une mesure de l'indice de réfraction dans l'état isotrope n_i et les relations $n_e = n_i + 2/3\Delta n$ et $n_o = n_i + 1/3\Delta n$ permettent donc de calculer le paramètre d'ordre à partir de la biréfringence mesurée Δn .

L'un des principaux inconvénients de cette méthode est que l'échantillon doit être transparent dans le visible. Or la majorité des PCL ne le sont pas même quand ils ont la structure monodomaine. Elle nécessite elle aussi une extrapolation ainsi qu'une mesure de l'indice de réfraction de l'échantillon dans l'état isotrope. Cette extrapolation exige de faire plusieurs mesures à différentes températures ce qui prend beaucoup de temps. Les sources d'erreur sont donc déjà nombreuses alors que le calcul nécessite également la mesure de l'épaisseur du film. Or cette épaisseur varie avec la température, ce qui rajoute une erreur supplémentaire. Enfin

toutes ces erreurs rendent approximatives les mesures ex situ, même si on a auparavant utilisé le même échantillon pour faire les extrapolations et les mesures dans l'état isotrope.

Les paragraphes précédents montrent que la spectroscopie IR sous lumière polarisée est une méthode de mesure du paramètre d'ordre qui présente de nombreux avantages. Elle permet d'obtenir directement et de façon simple le paramètre d'ordre des différents composants d'un polymère. Il n'est pas nécessaire de tracer des graphes et de faire des extrapolations, ni de faire des mesures de référence sur des échantillons isotropes. Les échantillons n'ont pas besoin d'avoir des formes ni des caractéristiques particulières car la plupart des PCL sont transparent sur toute la gamme des longueurs d'onde IR. La technique elle-même est simple, rapide (quelques minutes) et ne nécessite pas un contrôle particulier de température ni une quantité importante de produit car quelques milligrammes suffisent. Il est donc possible de faire des études cinétiques à l'aide de cette technique. L'équipement est bon marché et son utilisation et sa maintenance sont simples, à la différence de techniques comme la diffraction des rayons X ou des neutrons. Si le montage utilisé pour placer l'échantillon dans le champ extérieur le permet, il est possible de faire des mesures in situ aussi bien qu'ex situ. Enfin la spectroscopie IR sous lumière polarisée donne les paramètres d'ordre des différentes parties d'un composé sans qu'il soit nécessaire que celui-ci ait subi un traitement quelconque. Seul la spectroscopie UV offre le même avantage, mais cette technique ne convient généralement pas aux échantillons solides, qui ne donnent pas de spectres exploitables.

2-3 Méthode expérimentale d'étude de l'orientation de PCLCL dans un champ magnétique

Nous avons développé une méthode expérimentale qui nous a permis de réaliser une étude de l'orientation des PCLCL dans un champ magnétique à l'aide du dichroïsme IR. On vient de voir que les autres méthodes existantes sont souvent difficiles à appliquer expérimentalement. Notre méthode du dichroïsme IR est une technique de choix pour suivre la cinétique de l'orientation dans le champ magnétique des PCLCL, et surtout de leurs différentes

composantes, et en plus elle est relativement rapide et facile à mettre en oeuvre expérimentalement. A notre connaissance, c'est la première fois que la cinétique d'orientation de PCL dans un champ magnétique a été étudiée à l'aide de cette méthode. Le chapitre 3 en démontrera le bien fondé. Le mode opératoire utilisé pour réaliser cette étude va être décrit dans la suite du paragraphe. La figure 13 montre schématiquement le dispositif expérimental que nous avons utilisé. Comme dans tous les cas où on utilise le dichroïsme IR il est nécessaire d'utiliser des films de PCLCL

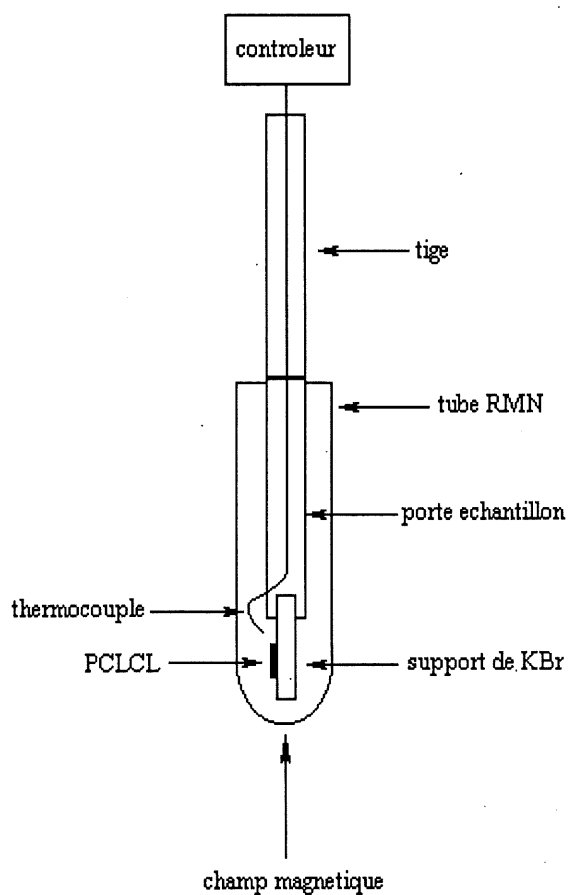


Figure 13. Dispositif expérimental utilisé pour étudier l'orientation des PCLCL dans un champ magnétique.

minces afin que les absorbances obéissent à la loi de Beer, ce qui est nécessaire pour faire des mesures quantitatives. Les films de PCLCL doivent donc être déposés sur un support afin de

pouvoir les manipuler facilement. Afin de pouvoir mesurer l'absorbance IR du film de PCLCL, un support de KBr a été utilisé car ce matériau est inerte thermiquement. Les échantillons ont été préparés en coulant une solution du PCLCL ou de ses ionomères dans le THF d'environ 8 g % sur une fenêtre IR de KBr fabriquée au laboratoire ayant un diamètre de 6 mm afin de pouvoir entrer dans le tube de RMN. Comme le support est insoluble dans ce solvant cela permet d'avoir un film du PCLCL pur sur KBr pur. Les absorbances de ces films sont telles que même dans un film orienté elle peuvent être mesurées avec précision quand elles sont faibles et suivent toujours la loi de Beer quand elles sont élevées. Les échantillons (film PCLCL + KBr) sont ensuite traités sous vide à 70 °C pendant plusieurs jours afin d'éliminer les dernières traces de solvant. On obtient ainsi un film de PCLCL d'environ 30 μm d'épaisseur (mesurée avec un pied à coulisse ayant une précision de 0,5 micron). Cette épaisseur a été soigneusement contrôlée afin d'éviter les variations de P_2 dues à des effets de surface dont on reparlera dans cette section. L'échantillon, qui est de forme plane, est ensuite placé verticalement dans un porte échantillon qui est lui-même placé dans un tube RMN de 1 cm de diamètre. Le tout est vissé au bout d'une longue tige creuse permettant à la fois de rentrer et sortir rapidement le dispositif expérimental de l'aimant du spectromètre et de relier le porte échantillon au contrôleur de température de l'aimant du spectromètre. Ce montage permet de placer le film dans une zone où il n'est en contact qu'avec l'air libre dans le tube. La tige est placée dans l'aimant d'un spectromètre RMN Bruker WM-250. De cette façon un champ magnétique constant de 59 kG vertical est appliqué parallèlement à la surface de l'échantillon. Cela permet de développer une orientation dans le plan du film de PCLCL qui peut ensuite être facilement mesurée par dichroïsme IR. Le tube est chauffé rapidement par un courant d'air chaud. L'échantillon est immobile pendant toute la durée de l'expérience. Un thermocouple Oméga relié au contrôleur de température du spectromètre et placé à proximité du film permet de bien contrôler la température avec une précision de $\pm 0,5$ °C.

Si on veut observer des variations de P_2 en fonction de la structure des PCLCL, il est préférable de travailler dans les conditions permettant un alignement des mésophases maximal dans un temps raisonnable. On a vu au chapitre 1 que cela nécessite l'utilisation d'un champ

magnétique d'intensité élevée. L'intensité du champ utilisé est de 59 kGauss, ce qui est de l'ordre de grandeur des valeurs les plus élevées accessibles actuellement. Toujours afin d'obtenir un alignement maximal on doit partir de l'état le plus fluide possible. On a donc utilisé la procédure suivante. L'échantillon est placé dans l'aimant du spectromètre à température ambiante. Cette phase de la procédure n'a aucune influence puisqu'en dessous de T_g aucune orientation ne peut se développer. L'échantillon est ensuite porté à $T_{NI} + 13^\circ\text{C}$, ce qui dans le cas de BiPA5 représente la température maximale que le système de contrôle de température du spectromètre permet d'atteindre, pendant 10 minutes afin d'atteindre un état d'équilibre thermodynamique (aucun phénomène d'écoulement n'a jamais été remarqué). Après cela, l'échantillon est refroidi à une température entre T_g et T_{NI} programmée à l'aide du contrôleur de température du spectromètre, ce refroidissement se fait en 1 ou 2 minutes. Il est laissé à cette température pendant le temps désiré afin de permettre à l'orientation de se développer. Au bout de ce temps, le chauffage est éteint et l'échantillon est sorti de l'aimant et trempé le plus vite possible à l'air libre. L'échantillon ainsi orienté dans le champ magnétique est ensuite analysé par dichroïsme IR à la température ambiante. Il est important de noter que la trempe doit être la plus rapide possible et toujours identique car sinon l'orientation induite peut être faussée. Par exemple, si on laisse l'échantillon se refroidir dans le champ, on risque d'obtenir une orientation plus élevée due à la durée du refroidissement qui peut être de plusieurs minutes. En effet lors de ce processus l'élément chauffant du contrôleur de température se refroidit graduellement ainsi que le courant d'air comprimé dans lequel se trouve le tube contenant l'échantillon. Dans ces conditions la température de l'échantillon ne diminue que lentement. Des essais ont effectivement montré que ce refroidissement est moins rapide qu'une trempe à l'air libre. Si on réalise cette expérience sur BiPA5 à 92°C en prenant des temps d'orientation de 30 minutes on obtient un $P_{2, \text{més0}}$ de 0,22 alors que $P_{2, \text{més0}}$ vaut 0,37 si on laisse l'échantillon se refroidir dans l'aimant. De plus la même expérience a été réalisée pour des durées différentes. P_2 est également plus élevé si on laisse l'échantillon se refroidir dans le champ. Toutes les expériences décrites dans le chapitre 3 seront donc réalisées en trempant le film à l'air libre à la fin de l'expérience.

La figure 14 montre les spectres IR d'un échantillon de BiPA5 orienté à une température de 95 °C pour deux états de polarisation différents du faisceau IR. Comme prévu on note un dichroïsme important. On voit bien que $A_{\parallel}^{\text{CN}}$ est largement supérieure à A_{\perp}^{CN} . Cela indique que les groupes mésogènes de BiPA5 s'alignent parallèlement au champ. On fait exactement la même constatation pour les bandes autour de 1600 et 1500 cm^{-1} qui sont des bandes d'élongation des liaisons C=C des groupes mésogènes parallèles à son axe. On note également un dichroïsme plus faible et de sens opposé pour la bande d'élongation antisymétrique des groupements CH_2 à 2940 cm^{-1} . Ceci indique qu'il y a aussi une orientation, mais moins élevée, du bras espaceur. Enfin la bande à 1735 cm^{-1} (élongation du CO) présente un dichroïsme très faible, ce qui signifie que la chaîne principale s'oriente de façon négligeable. Le dispositif expérimental décrit ci dessus convient donc tout à fait à ces études d'orientation puisqu'on peut très bien calculer tous les paramètres d'ordre après orientation.

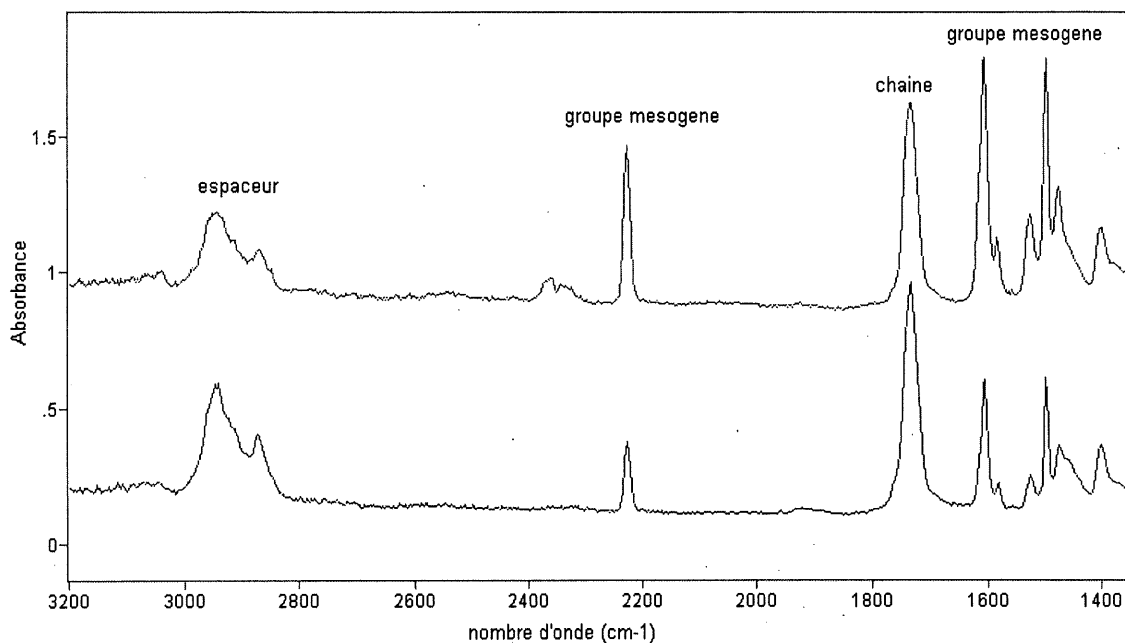


Figure 14. Spectres infrarouges polarisés d'un film de BiPA5 orienté dans le champ magnétique 30 minutes à 95 °C. Le spectre du haut a été enregistré avec le champ électrique du faisceau IR parallèle au champ magnétique et celui du bas avec le champ électrique perpendiculaire.

Il reste à vérifier que l'orientation mesurée lorsque de tels échantillons sont placés dans le champ est bien due uniquement à l'effet du champ et non aux effets de surface qui sont peut être non négligeables dans nos échantillons car ceux-ci sont constitués d'un film de PCLCL sur un support et donc l'interface avec KBr est importante par rapport à la totalité du PCLCL. Pour cela nous avons placé dans le champ magnétique à l'aide du montage décrit ci dessus une série d'échantillons de BiPA5 identiques à l'exception que les films de PCLCL ont une épaisseur variable. Nous les avons placé dans le champ 30 minutes à 92 °C, température dont on vient de voir qu'elle induit une orientation importante des groupes mésogènes de BiPA5, puis nous avons mesuré $P_{2, \text{més0}}$ en n'utilisant qu'un seul couple de spectres, soit en n'analysant qu'une seule zone de l'échantillon. Les valeurs de $P_{2, \text{més0}}$ en fonction de l'épaisseur du film exprimée à l'aide de la variable $(A_{\parallel}^{\text{CN}} + 2A_{\perp}^{\text{CN}})/3$ qui représente l'absorbance totale sont montrées dans la figure 15. En effet la loi de Beer conventionnelle dit qu'il y a proportionnalité entre l'épaisseur

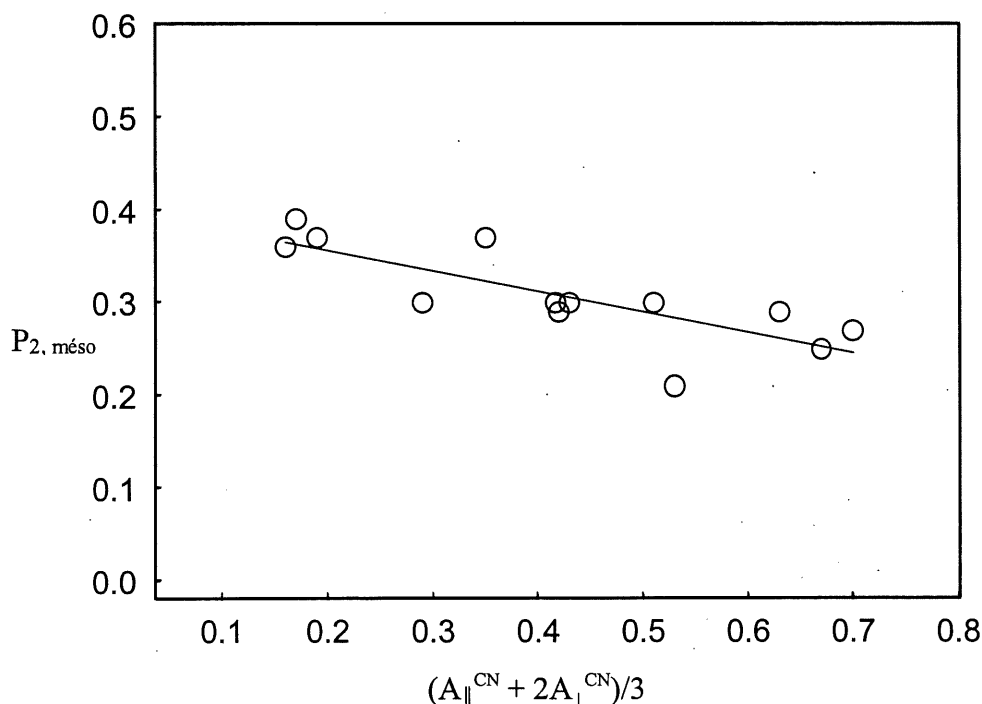


Figure 15. $P_{2, \text{més0}}$ d'échantillons de BiPA5 de différentes absorbances totales placés dans le champ magnétique pendant 30 minutes à 92 °C.

et l'absorbance pour des échantillons isotropes. Pour un échantillon orienté l'absorbance dans les 3 directions de l'espace doit être utilisée, soit $(A_x + A_y + A_z)/3$ et donc $(A_{\parallel}^{\text{CN}} + 2A_{\perp}^{\text{CN}})/3$ dans notre cas. Comme les films de PCLCL de 30 microns des échantillons que nous avons utilisés pour l'étude du chapitre 3 ont des absorbances totales allant de 0,3 à 0,4 on constate que les variations de $P_{2, \text{mésophase}}$ résultant de ces différences d'épaisseur sont inférieures à 0,05. Comme de plus les différents $P_{2, \text{mésophase}}$ des courbes du chapitre 3 ont été calculés en faisant la moyenne de plusieurs mesures sur un échantillon on peut affirmer que l'erreur résultant des différences d'épaisseur est très faible. Or dans ces conditions expérimentales le seul effet de surface est celui provenant de ces différences d'épaisseur puisque tous les échantillons ont été traités dans l'état isotrope avant d'être orientés dans le champ. Notre montage expérimental est donc tel que les effets de surface peuvent être négligés et on peut donc étudier l'effet du seul champ magnétique sur l'orientation des différents PCLCL.

2-4 Méthode expérimentale d'étude d'orientation de PCLCL par une force d'extension

On a déjà vu que jusqu'à récemment il n'y avait en raison de la difficulté à préparer des échantillons étirables que deux méthodes pour soumettre un PCLCL à une force d'extension. La première consiste comme on a vu dans le chapitre 1 à introduire des réticulations chimiques dans le PCLCL. Le composé est ainsi transformé en élastomère et peut donc être étiré quand la température est au-dessus de sa T_g . Cette méthode a cependant de nombreux inconvénients. D'abord l'orientation est perdue dès que l'échantillon n'est plus soumis à la force puisque l'élastomère se rétracte alors spontanément. Ensuite la réticulation réduit l'étendue de température sur laquelle la mésophase existe car elle fait en général augmenter T_g et diminuer T_{NI} dès que l'agent de réticulation n'est pas mésogénique. Elle modifie également d'autres paramètres. Enfin la masse molaire peut éventuellement être insuffisamment élevée pour que le film puisse s'étirer sans se désagréger. On a également vu dans le chapitre 1 qu'une seconde méthode consiste à simplement étirer le PCLCL pur. Mais ce n'est possible que pour une minorité de composés puisqu'en général la masse molaire est trop faible pour que le film ait des propriétés mécaniques acceptables. De plus quand cela est possible l'étirement se fait en

général au dessus de T_{NI} . Dans ces conditions l'orientation s'obtient lors du refroidissement et peut dépendre de la cinétique de refroidissement et d'autres facteurs n'ayant pas de rapport avec la force. Enfin dans la plupart des cas il est nécessaire de travailler dans des conditions particulières, notamment de placer l'échantillon dans un bain d'huile de silicone.

En plus des inconvénients dont on vient de parler, les deux méthodes précédentes ne permettent d'étirer que des films d'épaisseur trop élevées pour avoir des valeurs d'absorbances IR quantitatives. Ceci est un handicap majeur lorsqu'on utilise le dichroïsme IR. Toutes ces raisons nous ont poussé à développer une nouvelle méthode permettant de soumettre des PCLCL à une force d'extension. Cette méthode découle d'une autre idée. Elle consiste à couler une solution du PCLCL sur un film support constitué d'un polymère conventionnel. Les échantillons résultants de cette opération sont donc constitués d'un film de PCLCL déposé sur un film support polymérique et ayant une forte adhésion avec ce support. La méthode d'étirement est schématiquement montrée dans la figure 16. Ces échantillons peuvent être étiré

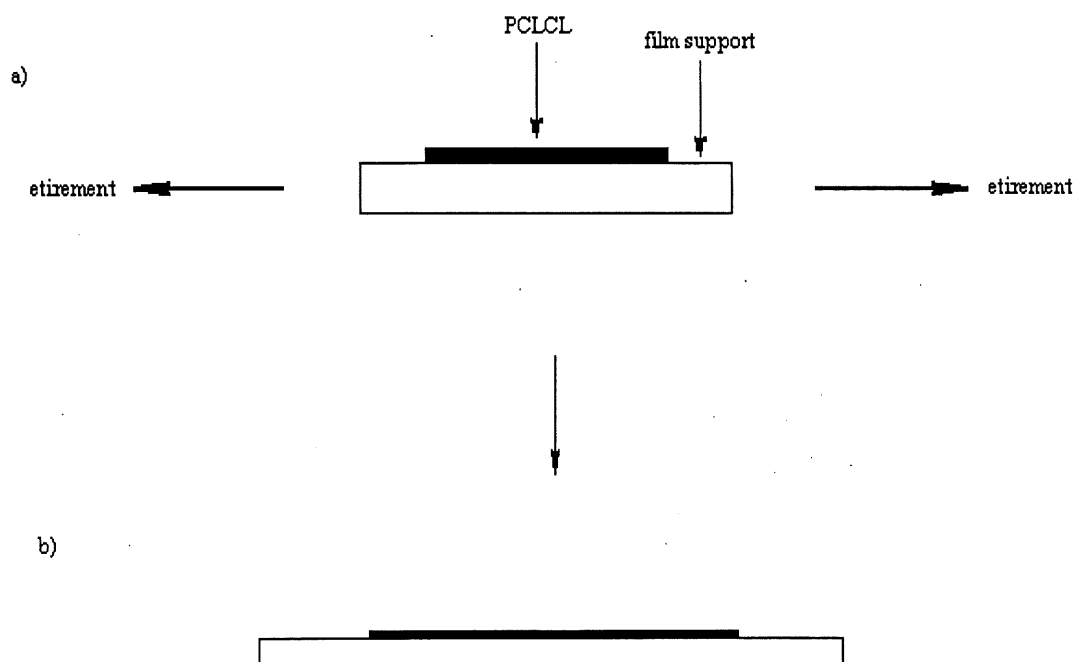


Figure 16. Représentation schématique de l'étirement d'un échantillon de PCLCL sur un film support.

quand la température est supérieure aux T_g des deux films. Dans ces conditions la force mécanique est transférée au PCLCL lorsque le film support est étiré. Les travaux effectués dans notre laboratoire ont montré que cette méthode est efficace pour induire une orientation macroscopique élevée dans un film de PCLCL (6). Cette méthode expérimentale représente donc une méthode de choix puisqu'elle permet d'étirer n'importe quel PCLCL dans des zones de température recouvrant une large partie de ses mésophases, qui dépendent du film support. De plus, si la T_g du film support est supérieure à la température ambiante l'orientation peut être conservée indéfiniment puisque la majorité des PCLCL ont une T_g supérieure à l'ambiante. Ce sont les interactions interfaciales fortes entre le PCLCL et le film support qui sont responsables du phénomène d'orientation dans le PCLCL. Le film support s'étire d'abord et comme on a vu plus haut il 'transfert' le champ mécanique au PCLCL grâce à ces interactions interfaciales. Lors de ce processus le PCLCL est soumis principalement à une contrainte d'extension puisque la largeur du film diminue tout au long de l'étirement. Il y a aussi probablement un effet de cisaillement puisque l'écoulement du film de PCLCL est sûrement inhomogène le long de son épaisseur. Dans les régions interfaciales la force de cisaillement est probablement plus intense. La vitesse de l'étirement ne modifie pas l'orientation global dans les PCLCL (50). Le changement de film support ne provoque lui non plus pas de modification puisqu'on a vu que lors de l'étirement il ne fait que 'transférer' la contrainte d'extension au PCLCL. Dans les prochains paragraphes nous allons décrire en détail les critères ayant dicté le choix du film support puis la procédure expérimentale suivie.

Le choix du film support dépend des températures d'étirement souhaitées et des bandes IR utilisées pour les calculs des paramètres d'ordre. Dans ce but on a choisi PVA car il peut être étiré sur une gamme de températures recouvrant toute l'étendue de température sur laquelle les mésophase formées par les PCLCL étudiés au chapitre 4 existent. PVA permet même d'étirer les échantillons à des températures supérieures aux différentes T_{NI} . Le choix de PVA comme support a aussi été dicté par le fait qu'on doit pouvoir mesurer par dichroïsme IR les paramètres d'ordre des différents constituants des PCLCL étirés. En effet comme PVA n'absorbe ni à 2230 ni à 1730 ni à 1510 cm^{-1} on peut calculer $P_{2, \text{ méso}}$ et $P_{2, \text{ chaîne}}$ des différents

PCLCL à l'aide du dichroïsme IR des bandes d'élongation des groupes CN, CO et C=C. Comme tous les polymères organiques PVA absorbe autour de 3000 cm^{-1} et il n'est donc pas possible de calculer $P_{2, \text{espaceur}}$. Il suffit ensuite pour pouvoir synthétiser les échantillons d'utiliser, lorsqu'on coule le PCLCL, un solvant qui ne dissout pas le film support.

La figure 17 montre une partie du spectre IR d'un échantillon de BiA6 après étirement. On note un important dichroïsme de la bande d'élongation de CN et un dichroïsme, faible mais mesurable, de la bande d'élongation de CO. La remontée de la ligne de base aux deux extrémités de la zone est due à l'absorption du PVA. En conclusion on peut donc dire que cette méthode expérimentale d'alignement des PCLCL par une force mécanique permet non seulement d'induire une orientation importante des groupes mésogènes mais aussi de mesurer facilement les divers paramètres d'ordre résultant de cette orientation.

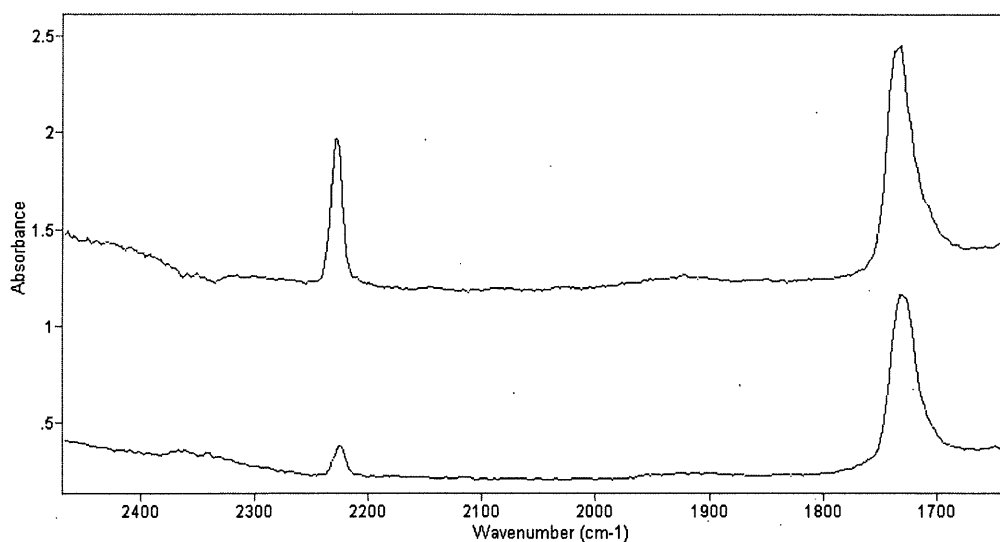


Figure 17. Spectres infrarouges polarisés d'un film de BiPA6 étiré à $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le spectre du haut a été enregistré avec le champ électrique du faisceau IR perpendiculaire à la direction de l'étirement et celui du bas avec le champ électrique parallèle à cette direction.

On a choisi d'utiliser des films de PVA d'environ 80 microns d'épais coulés à partir d'une solution aqueuse contenant 8 g % de PVA (Aldrich 99 % hydrolysé). Une solution à 10 g % du PCLCL dans le THF (non solvant de PVA) permet d'obtenir un film du PCLCL d'une épaisseur reproductible correspondant à une absorbance de la bande à 2230 cm^{-1} d'environ 0,3. Cette épaisseur permet d'éviter les variations d'orientation dues à des effets de surface car on estime que de tels films de PCLCL font une dizaine de microns d'épaisseur. Après évaporation du solvant l'échantillon est traité plusieurs jours sous vide à environ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin d'éliminer les dernières traces de solvant qui pourraient perturber les mésophases. L'étirement est réalisé en plaçant un échantillon d'environ $6 \times 25\text{ mm}$ de film entre les mâchoires d'un dispositif d'étirement manuel. Le dispositif d'étirement est lui même placé dans un four thermostaté. A moins d'indications contraires, les échantillons sont d'abord placés à $T_{NI} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 minutes puis à la température d'étirement pendant 15 minutes avant d'être étirés. Comme la transition nématique - isotrope est rapide on peut considérer que les échantillons sont dans un état proche de l'équilibre lorsqu'on procède à l'étirement. De petites marques tracées sur les échantillons permettent de calculer le taux d'étirement $\lambda = l/l_0$ ou l est la longueur après étirement et l_0 la longueur avant. Dans tous les cas les films sont étirés uniaxialement et la zone analysée a un λ supérieur ou égal à 2,5, ce qui correspond à un paramètre d'ordre ayant atteint son maximum. A la fin de l'étirement le film est trempé à la température ambiante afin de figer l'orientation acquise par les différents groupements du PCLCL.

CHAPITRE 3

ORIENTATION DES IONOMERES CRISTALLINS LIQUIDES DANS UN CHAMP MAGNETIQUE

On a vu au chapitre 1 qu'un certain nombre d'études d'orientation des PCL par un champ magnétique ont été réalisées. Les PCL utilisés pour ces études sont de nature très diverses; ce sont soit des PCLCP soit des PCLCL, leurs structures chimiques sont également très variées. Les techniques utilisées pour déterminer l'orientation sont aussi très différentes. De plus peu d'études systématiques ont été faites. Or on a vu au chapitre 1 que la structure et même la masse molaire des PCL ont une influence sur le mécanisme d'orientation dans le champ, y compris pour les PCLCL. Il est donc difficile de faire des comparaisons entre toutes ces études et d'en déduire des conclusions générales sur l'influence de la structure des PCLCL sur leur alignement dans un champ magnétique. Il est néanmoins probable que la microstructure orientée du PCLCL influence sa cinétique et son degré d'orientation macroscopique. Le but de ce projet est donc de réaliser une étude systématique de l'orientation dans le champ magnétique de composés modèles et d'examiner comment les paramètres structuraux déterminent le comportement dans le champ de ces composés, tout en développant une méthode d'étude de la cinétique d'orientation dans le champ magnétique à l'aide de la technique du dichroïsme infrarouge.

Afin de pouvoir faire cette étude systématique, nous avons donc décidé d'étudier l'alignement dans le champ magnétique d'un PCLCL perturbé par la substitution de quelques groupes mésogènes par des groupements portant une paire d'ions. Ainsi sans changer ni le reste de la structure chimique ni la masse molaire du PCLCL on introduit une réticulation, due à l'agrégation des paires d'ions, qui perturbe l'alignement des groupes mésogènes. Bien entendu cette perturbation augmente quand la quantité d'ions dans le PCLCL augmente. En étudiant de façon systématique l'alignement dans le champ de ces PCLCL ioniques et en le comparant à

celui du PCLCL non ionique correspondant on peut ainsi en déduire certaines lois déterminant l'influence de la structure des PCL sur leur alignement dans un champ magnétique.

3-1 Ionomères et ionomères cristallins liquides

Avant de parler des caractéristiques des ionomères cristallins liquides étudiés dans cette thèse, lesquelles nous serviront lors de l'interprétation des résultats de l'orientation dans le champ magnétique, il est utile de résumer les connaissances sur les ionomères conventionnels (non cristallins liquides). En effet ces composés ont fait l'objet de nombreuses études ces 20 dernières années en raison de leur importantes propriétés (51-56). Ces propriétés sont dues à leur structure particulière.

3-1-1 Les ionomères

Les ionomères sont des polymères qui contiennent des groupements ioniques. Cette fonction est généralement un groupe carboxylate ou sulfonate lié à un cation métallique, alcalino terreux ou alcalin. Les ionomères sont la plupart du temps obtenus par neutralisation d'un groupement acide par une base. Ils se distinguent des polymères non ioniques correspondant par des propriétés très différentes. Par exemple, la viscosité en solution ou à l'état fondu de terpolymères vinyliques et diéniques sur la chaîne desquels sont greffés des groupes sulfonates neutralisés par différents métaux est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du terpolymère pur (51). De même, le module d'élongation du styrène copolymérisé avec environ 9 mol % de méthacrylate de sodium est de l'ordre de 10^8 N/m² à 180 °C alors qu'à cette température le polystyrène de même masse molaire est un liquide visqueux (52). Ces changements drastiques de propriétés dus à la présence d'ions s'expliquent par l'existence d'agrégats ioniques dans ces polymères. Il est maintenant reconnu que dans la plupart des composés les paires d'ions des ionomères se regroupent pour former des quadruplets, des sextuplets ou des structures de multiplicité plus élevée, appelées des agrégats. Ces agrégats, dont la structure ressemble à celle d'un cristal ionique, sont par conséquent responsables de

l'apparition au dessus d'une certaine teneur en ion d'un pic de diffraction des rayons X aux petits angles qui n'est pas présent pour le polymère correspondant (53-56). Ce pic a été observé dans de nombreuses études et existe quel que soit le type de cation et la cristallinité ou la structure chimique du polymère. La grandeur et la position du pic dépendent de ces facteurs. Comme les paires d'ions proviennent souvent de chaînes différentes, l'agrégat constitue donc une réticulation physique, ce qui explique la plupart des changements de propriétés observés.

Eisenberg *et al.* ont proposé il y a quelques années un modèle décrivant précisément la structure de ces composés (57) et qui est en accord avec de très nombreux résultats expérimentaux. Dans ce modèle, l'agrégat ionique, qui n'a pas de forme bien définie, est entouré d'une zone dans laquelle les chaînes du polymère ne peuvent prendre qu'un nombre réduit de conformations, comme le montre la figure 18 pour un ionomère à base de styrène. Cette zone est donc une portion du volume du polymère où les chaînes ont une mobilité réduite; plus on s'éloigne de l'agrégat plus la mobilité se rapproche de celle du polymère non ionique. L'épaisseur de cette zone dépend évidemment de la structure chimique du polymère. Elle sera d'autant plus faible que les chaînes sont flexibles. Si la teneur en ion devient suffisante, la distance entre les agrégats diminue et les zones de mobilité réduite se recouvrent. Il se crée alors en quelque sorte une deuxième "phase" dans le composé. Dans le cas où cette zone de l'ionomère qu'on appelle un cluster est assez grande, elle peut avoir sa propre T_g distincte de celle du polymère pur et qui est mesurée de façon reproductible. Dans ces conditions-là, l'ionomère est donc constitué d'un ensemble de clusters possiblement reliés entre eux par des chaînes comportant quelques paires d'ions, voire quelques petits agrégats. La région intercluster se compose aussi de segments de chaînes non ioniques, de repliements de chaînes et de bout de chaînes.

Le principal paramètre gouvernant l'existence des agrégats est la force des interactions électrostatiques entre les dipôles formés par les paires d'ions. Cette force est déterminée par la taille des ions, leur charge, le caractère partiellement covalent de la liaison avec le contre ion et par l'environnement chimique des ions. En effet si l'attraction électrostatique entre les paires

d'ions n'est pas assez forte pour surmonter les forces élastiques des chaînes qui s'y rattachent, les multiplets ne pourront pas exister. Ainsi les ions de petite taille portant une charge élevée

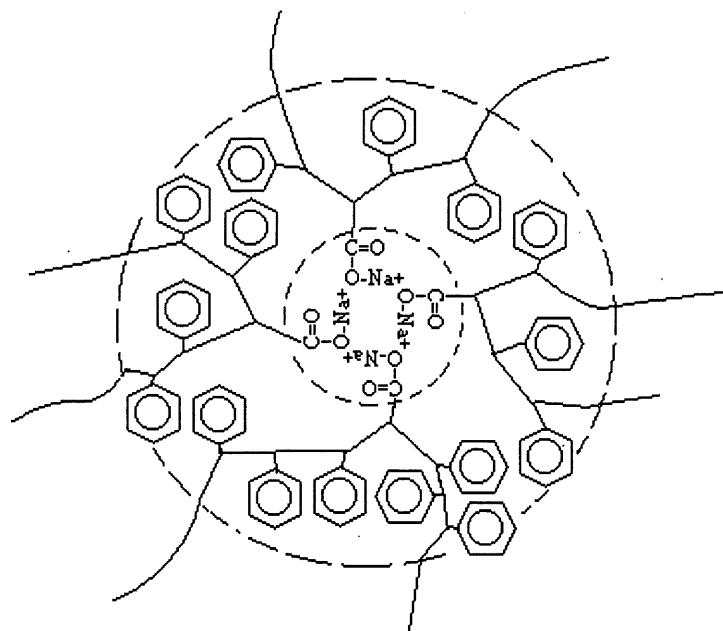


Figure 18. Représentation schématique de la zone de mobilité réduite (entourée par la ligne en pointillé) existant au voisinage de l'agrégat ionique dans le poly (styrène-co-méthacrylate de sodium). D'après Eisenberg *et al.* (57).

sont ceux qui forment les agrégats les plus stables. Eisenberg *et al.* l'ont démontré à l'aide de mesures mécanique sur des ionomères à base de polyacrylate d'éthyle (58) contenant chacun le même pourcentage de cations différents. Le module d'élongation d'un ionomère contenant des ions de petite taille est nettement supérieur et décroît beaucoup plus lentement avec la température que celui d'un ionomère contenant des ions plus gros. En effet, si l'ion est plus gros les attractions dipolaires entre les paires d'ions qu'il forme sont moins fortes et l'agrégat ionique est moins stable. Bien entendu la nature du polymère a son importance. Par l'intermédiaire de sa constante diélectrique la structure chimique du polymère détermine la stabilité ou même l'existence des paires d'ions, donc des agrégats. Eisenberg *et al.* ont comparé la variation avec $T-T_g$ du module d'élongation d'ionomères de sodium à base de styrène et

d'acide méthacrylique d'un côté et d'acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique de l'autre (59). Ils ont constaté que la teneur en ion dans le copolymère d'acrylate d'éthyle doit être environ le double de celle du copolymère à base de styrène pour que le module soit le même à même température relative. En effet, la constante diélectrique de l'acrylate d'éthyle est nettement plus élevée que celle du styrène et donc les attractions électrostatiques entre les paires d'ions sont plus faibles et l'agrégat ionique moins stable. Dans un polymère de constante diélectrique très élevée ni les agrégats ni même les paires d'ions ne se forment.

La teneur en ion elle aussi contrôle la formation des agrégats de façon importante. Si les paires d'ions sont trop peu nombreuses, elles sont trop éloignées les unes des autres pour qu'il y ait des interactions électrostatiques significatives. Les agrégats ioniques ne se formeront donc pas dans ce cas là. Eisenberg et Navratil (52) ont mesuré le module d'élongation à différentes températures d'un copolymère statistique à base de styrène ne comportant qu'une très faible quantité de méthacrylate de sodium. Ils ont constaté que le module de cet ionomère n'est que très faiblement supérieur à celui du polystyrène pur à la même température et qu'il augmente avec la teneur en ion. Lee *et al.* ont noté le même résultat (60) et ont en plus noté que quand la teneur en ion augmente l'élasticité de l'ionomère s'étend jusqu'à des températures plus élevées. En effet plus le nombre des agrégats augmente, plus l'effet due aux réticulations physiques est important. De plus quand la teneur augmente la taille des agrégats augmente, ce qui accroît leur stabilité thermique. Si la teneur en ion est élevée l'existence de clusters devient probable. Or il est évident qu'une telle structure a un module d'élongation plus élevé qu'un simple polymère réticulé par des agrégats ioniques. On a observé que pour des ionomères à base de styrène, une teneur en ion supérieure à 15 % est suffisante pour que la totalité de l'échantillon devienne un cluster, dans lequel les chaînes ont une mobilité réduite (61).

La température de transition vitreuse du polymère a également une influence sur la formation des clusters. On a ainsi remarqué que les ionomères dérivés de composés ayant des chaînes extrêmement flexibles ne forment des clusters que pour des teneurs en ions nettement plus élevées que ceux dérivés du styrène dont la chaîne est plus rigide (62-63). En effet le modèle

de Eisenberg, Hird et Moore dit que dans ces ionomères à chaîne flexible, la zone de mobilité réduite entourant les agrégats est plus mince que dans le cas du polystyrène. Il faut par conséquent que la distance entre les agrégats soit plus faible, donc que leur nombre soit plus élevé, pour qu'il y ait recouvrement de ces zones et formation de clusters.

3-1-2 Les ionomères cristallins liquides à chaîne latérale

La figure 18 montrant la structure d'un agrégat ionique suggère que si les groupements phényles d'un ionomère à base de styrène sont remplacés par exemple par les groupements biphényles de certains groupes mésogènes, l'ordre orientationnel de la mésophase dans cette région va être perturbé. En effet comme la conformation des segments de la chaîne principale voisins de ceux portant les paires d'ions est imposée par l'agrégat ionique les groupes mésogènes attachés à ces segments de chaîne doivent subir un effet quelconque du à cet environnement perturbé malgré la présence de l'espaceur flexible.

La préparation des deux ionomères cristallins liquides à base de polyacrylates utilisés dans ce projet a été résumée au chapitre 2. Les deux ionomères sont des copolymères statistiques et contiennent approximativement 7 et 9 mol % de groupements COO^-Na^+ liés à la chaîne en tant que groupes latéraux. Les groupes latéraux restants sont constitués des groupes biphényles mésogéniques ayant un CN comme groupe terminal reliés à la chaîne par l'intermédiaire du bras espaceur à 5 CH_2 . Comme la taille de l'ion sodium et la constante diélectrique de ces composés sont relativement faibles les paires d'ions ainsi que les agrégats peuvent se former. Ces deux ionomères, appelés respectivement BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na, sont donc des PCLCL possédant une réticulation physique grâce aux agrégats ioniques fixés sur leur chaîne latérale. Il est donc probable que ces agrégats vont modifier les propriétés des mésophases formées par ces PCLCL. Les courbes de calorimétrie de la figure 19 montrent les diverses transitions de phases de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na. Ces courbes montrent bien l'influence des groupes ioniques.

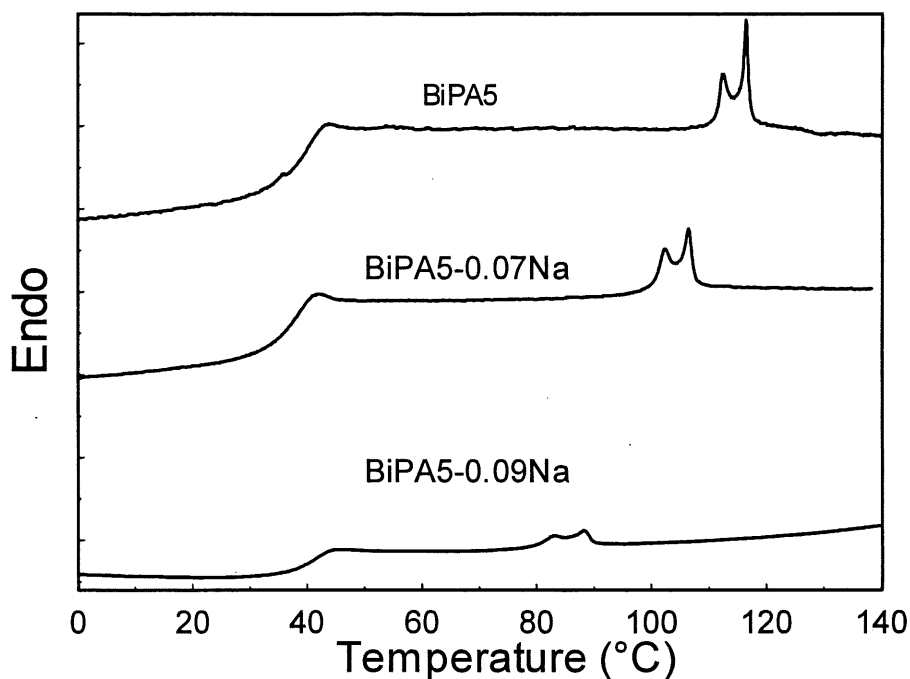


Figure 19. Thermogrammes de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na. Les courbes ont été enregistrées à la vitesse de 20 °C par minute lors du deuxième chauffage.

La figure 19 montre que T_{SN} et T_{NI} subissent une importante diminution lorsque des ions sont présents dans le PCLCL. En effet T_{NI} passe de 117 °C pour BiPA5 à 107 °C pour BiPA5-0,07Na puis à 88 °C pour BiPA5-0,09Na. De même T_{SN} passe de 112 °C pour BiPA5 à 102 °C pour BiPA5-0,07Na et 83 °C pour BiPA5-0,09Na. On pourrait penser que cette diminution provient du fait qu'environ 10 % des groupes mésogènes ont été remplacés par des unités non mésogéniques. En effet cela provoque un phénomène de dilution des groupes mésogènes. Il est bien connu qu'une dilution de cet ordre peut faire diminuer la stabilité de la mésophase et donc T_{NI} mais seulement de quelques degrés étant donnée la longueur du bras espaceur de ces composés. Or dans le cas de BiPA5-0,09Na la diminution est de 29 degrés. Cela signifie que la présence des agrégats ioniques a d'autres effets, comme notamment la création de réticulations physiques ou de clusters. On a vu plus haut que le remplacement des groupements biphényles par des agrégats ioniques formant des réticulations modifie la conformation des segments avoisinant de la chaîne principale et réduit leur flexibilité. Il est clair que ceci perturbe l'ordre nématique dans les zones voisines des paires d'ions et diminue sa stabilité malgré la présence

du bras espaceur. Ceci se traduit logiquement par une diminution de T_{SN} et T_{NI} , diminution d'autant plus grande que la teneur en ion est élevée, ce qui est bien ce qu'on observe. La diminution de T_{SN} est la même que celle de T_{NI} . En conséquence de cela, l'étendue de température de la phase nématique n'est pas modifiée par la présence des ions. En contradiction avec les résultats précédents on note que la température de transition vitreuse est peu modifiée par la présence des agrégats ioniques. Effectivement BiPA5 a une T_g de 39 °C, tandis que BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na ont une T_g de 37 °C. La présence de la paire d'ion a pour conséquence de diluer les groupements mésogènes rendant l'édifice cristallin liquide moins volumineux, ce qui tend à diminuer T_g , et d'autant plus que la teneur en ions augmente. Or comme n'importe quelle réticulation, la réticulation physique due aux agrégats a tendance à augmenter T_g , la aussi d'autant plus que la teneur en ions augmente. L'effet sur la T_g peut très bien être du même ordre de grandeur dans les deux cas. Ces deux effets dus aux paires d'ions s'annihilent donc et T_g ne varie pas significativement lors de l'introduction d'ions dans le PCLCL.

Dans ces PCLCL peuvent exister aussi des structures semblables aux clusters. On a vu que ces clusters existent lorsque les zones autour des agrégats où les chaînes ont une faible liberté de mouvement se recouvrent. Or même s'il n'y a pas ce recouvrement dans ces composés l'ordre smectique élevé et la réticulation due aux agrégats limitent de façon importante la mobilité des chaînes dans tout le volume de l'échantillon. Il est donc intéressant de comparer le comportement dans le champ magnétique de tels ionomères cristallin liquides à celui du polymère correspondant. En effet la seule différence entre l'ionomère et le PCLCL non ionique est la présence de l'agrégat ionique. Les autres paramètres structuraux comme la masse molaire et la structure chimique sont identiques, ce qui n'est généralement pas le cas pour les autres couples PCLCL/PCLCL réticulés étudiés dans la littérature. Grâce à ces ionomères on peut donc pour la première fois analyser l'effet de la réticulation sur l'alignement des mésophases indépendamment des autres paramètres structuraux. L'existence des agrégats permet également d'examiner l'influence d'un environnement perturbé sur le comportement des groupes mésogènes dans le champs magnétique. Ces ionomères cristallins liquides représentent donc

un système de choix pour étudier l'influence de la microstructure orientée des PCLCL sur leur orientation macroscopique, paramètre dont on a déjà souligné l'importance. Il est également intéressant de réaliser une première étude d'orientation dans le champ magnétique de ces ionomères car ils représentent un nouveau type de matériaux combinant les caractéristiques des ionomères et des PCLCL.

3-2 Résultats

Dans le reste du chapitre seront présentés les résultats que nous avons obtenus lors des expériences d'orientation dans le champ magnétique de BiPA5 et de ses deux ionomères. Comme les spectres IR polarisés de la figure 14 l'ont montré, le champ magnétique provoque dans les PCLCL une forte orientation des groupes mésogènes ainsi qu'une orientation assez importante des bras espaceurs. Par contre l'orientation de la chaîne principale reste négligeable. La technique du dichroïsme IR nous a permis de mesurer dans chaque échantillon orienté les paramètres d'ordre du groupe mésogène et du bras espaceur simultanément, et de vérifier que l'orientation de la chaîne principale est toujours négligeable. Nous allons donc d'abord présenter les données concernant l'orientation des groupes mésogènes puis celles concernant les bras espaceurs. Comme on a vu au chapitre 2 que les paramètres d'ordre sont obtenus par une moyenne des mesures, des barres d'erreur représentatives donnant les écarts types seront montrées avec certaines courbes.

3-2-1 Orientation des groupes mésogènes dans le champ magnétique

3-2-1-1 Comportements généraux

Pour chaque PCLCL on a mesuré le développement de $P_{2, \text{més}} o$ avec le temps à plusieurs températures comprises entre T_g et T_{NI} . Comme il a été écrit dans le chapitre 1, les températures les plus convenables sont celles relativement proches de T_{NI} et ont donc été choisies comme températures d'étude. Les évolutions de $P_{2, \text{més}} o$ en fonction du temps à ces

différentes températures pour BiPA5 et ses deux ionomères BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na sont représentées dans les figures 20, 21 et 22 respectivement. Les barres verticales représentent les écarts type des valeurs. Il est important de souligner que plusieurs échantillons ont été utilisés pour tracer les courbes. Ainsi, même si les écarts types sont faibles car chaque point d'une courbe est la moyenne des $P_{2, \text{més0}}$ calculés à partir d'un même échantillon, le fait d'utiliser un autre échantillon d'épaisseur différente pour une autre durée provoque une dispersion des données qui peut être plus grande que l'écart type. On va commencer par discuter des résultats concernant BiPA5. A $T=112^{\circ}\text{C}$ pour les deux premiers points correspondant au temps $t = 0$ et 2 minutes $P_{2, \text{més0}}$ est égal à respectivement 0,14 et 0,02. Toutes les autres expériences ont donné $P_{2, \text{més0}} = 0$, même pour une durée d'une heure. L'agitation thermique est donc trop élevée à cette température pour que l'alignement des mésophases puisse se réaliser. En effet à cette température on n'est qu'à 5 degrés de la transition nématique isotrope. La valeur non nulle de $P_{2, \text{més0}}$ pour les temps faibles est due à un contrôle imparfait de la température qui est inférieure à la température programmée pendant les premières minutes de l'expérience, ce qui est suffisant pour induire une certaine orientation dans le PCLCL. A 105°C , on note cette fois-ci le développement d'une orientation. Comme on le prévoyait, le champ magnétique de 59 kG induit bien cette fois une orientation des groupes mésogènes notable à cette température car l'agitation thermique est moins élevée. Il y a donc bien un effet de température. On retrouve le même phénomène qu'à 112°C pour les temps courts, plus marqué car on est plus près des températures d'orientation maximale. On note qu'après les premières minutes la courbe a une allure rappelant l'exponentielle décrite par le modèle théorique du chapitre 1 et $P_{2, \text{més0}}$ a une valeur plateau d'environ 0,10. On note que les écarts type sont faibles par rapport aux variations de $P_{2, \text{més0}}$. L'incertitude des mesures ne fausse donc pas l'allure générale des courbes. L'examen de la courbe pour $T=100^{\circ}\text{C}$ montre que jusqu'à $t = 45$ minutes on retrouve cette fois-ci une cinétique d'orientation typiquement exponentielle, avec une plus grande dispersion des données qu'à 105°C car les valeurs sont plus élevées et une valeur plateau nettement plus élevée autour de 0,35. On fait cependant la même remarque au sujet de l'influence de l'incertitude des données. La vitesse d'orientation est similaire. A cette température les valeurs de $P_{2, \text{més0}}$ aux temps courts sont cette fois ci inférieures à la valeur

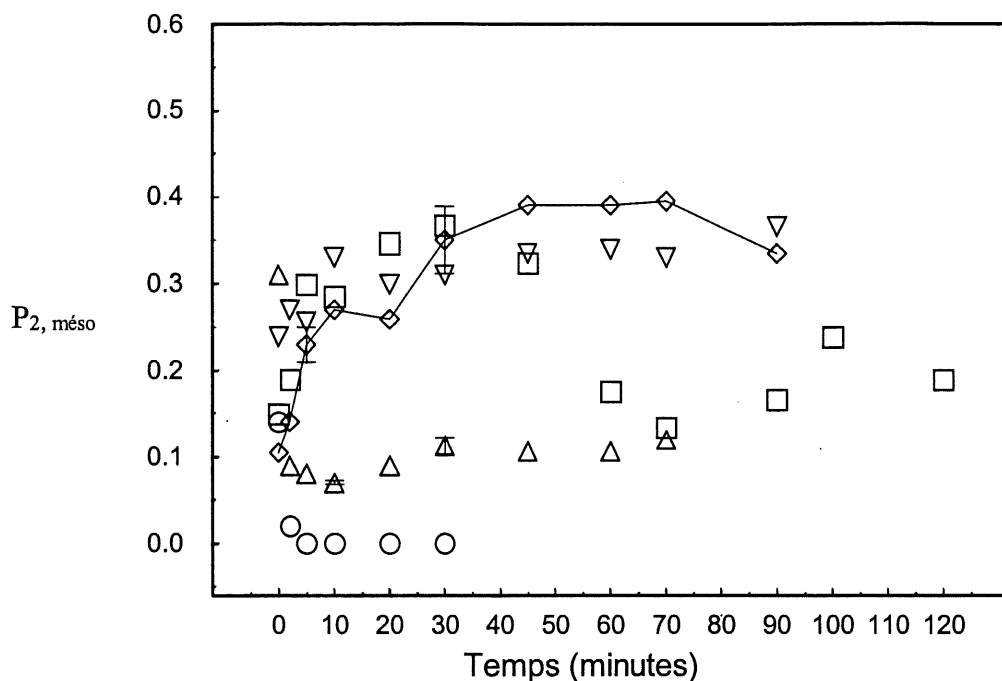


Figure 20. Évolution de $P_{2, \text{méso}}$ de BiPA5 en fonction du temps dans le champ magnétique à différentes températures. O: 112 °C, Δ: 105 °C, □: 100 °C, ▽: 98 °C, ◇: 95 °C.

plateau, ce qui prouve qu'on est proche des températures d'orientation maximale. Pour des temps d'orientation plus long il apparaît un décroissement de $P_{2, \text{méso}}$. Ce phénomène n'est pas du aux erreurs expérimentales puisque les mêmes expériences ont été réalisées sur d'autres échantillons et ont donné les mêmes résultats. Un phénomène d'instabilité semble se développer à cette température. L'examen de l'évolution de $P_{2, \text{méso}}$ à $T = 98$ °C montre encore une valeur non nulle pour $t = 0$ suivie d'une croissance exponentielle avec une dispersion des données qui semble encore plus élevée. On observe une valeur plateau qui semble proche de celle à 100 °C. La cinétique d'orientation semble elle aussi très proche de celle à 100 °C. Enfin la figure 20 montre également les variations de $P_{2, \text{méso}}$ à 95 °C. On retrouve la même allure exponentielle qu'aux autres températures, mise en évidence par la ligne liant les points expérimentaux, ainsi que le même phénomène aux temps courts qu'à 98 °C. Le paramètre d'ordre plateau est un peu plus élevé et la vitesse plus faible. La dispersion des données est encore plus élevée en raison des valeurs plus fortes. Cette température est donc très proche de

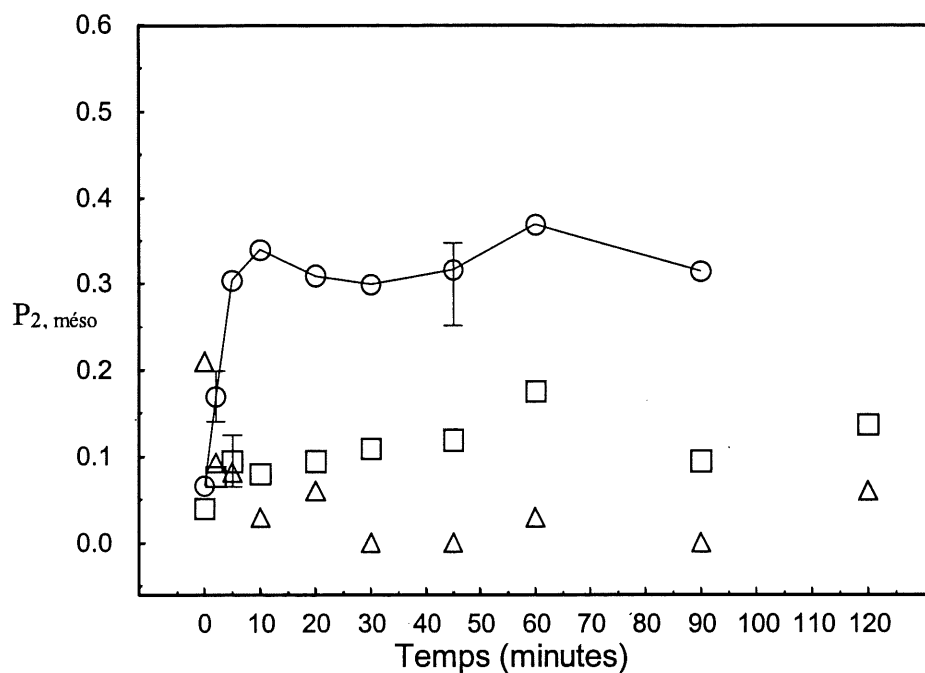


Figure 21. Évolution de $P_{2, \text{méso}}$ de BiPA5-0,07Na en fonction du temps dans le champ magnétique à différentes températures. Δ : 98 °C, O : 93 °C, \square : 85 °C.

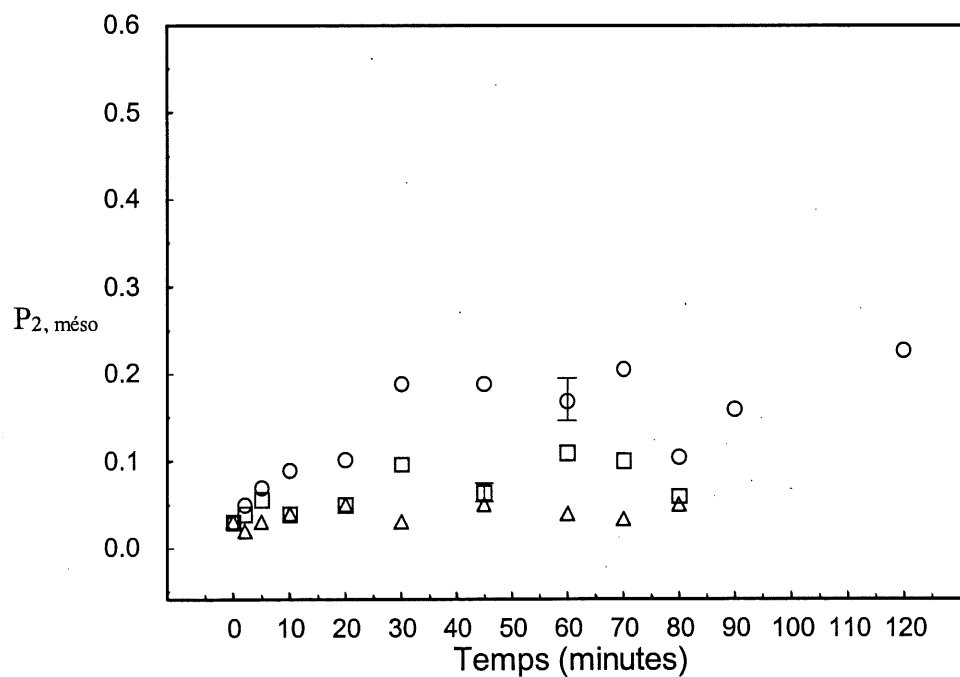


Figure 22. Évolution de $P_{2, \text{méso}}$ de BiPA5-0,09Na en fonction du temps dans le champ magnétique à différentes températures. O : 80 °C, \square : 75 °C, Δ : 70 °C.

celle où l'orientation est maximale. La valeur plateau est plus faible que les valeurs mesurées pour les PCLCP. En effet dans les PCLCP la grande rigidité des chaînes dans lesquelles se trouvent les groupes mésogènes induit une orientation presque parfaite de ceux-ci. Oulyadi *et al.* ont obtenu une valeur plateau de $P_{2, \text{més}}_0$ d'environ 0,6 pour un PCLCL également 20 degrés en dessous de T_{NI} mais dans un champ plus intense de 70 kG (64). Or on a vu au chapitre 1 que l'intensité du champ influence fortement le degré d'orientation.

Les résultats concernant l'ionomère BiPA5-0,07Na vont d'abord être discutés. Les courbes de la figure 21 montrent l'évolution de $P_{2, \text{més}}_0$ en fonction du temps à 98, 93 et 85 °C. La courbe enregistrée à la température de 98 °C, soit $T_{NI} - 9$ °C a une allure similaire à celle de BiPA5 à 112 °C. On note cependant que l'orientation est très faible. Effectivement on calcule que $P_{2, \text{més}}_0$ ne dépasse pas 0,02. A ces températures là l'effet de l'agrégat ionique est de réduire l'orientation qui est déjà faible en raison de l'énergie thermique. On retrouve encore le phénomène d'orientation élevée aux temps courts provenant d'un contrôle de température insuffisant. Comme pour BiPA5 la dispersion des données est non négligeable. L'évolution de $P_{2, \text{més}}_0$ à 93 °C est très différente. A cette température là la courbe ressemble plus à l'exponentielle habituelle, et la ligne liant les points le montre. De plus la similitude avec BiPA5 est importante. Il y a donc aussi pour ce composé un effet de température. Cette température permet donc d'effectuer une corrélation avec la courbe théorique. La vitesse est comparable à celle de BiPA5 à 100 et 98 °C. On n'observe plus une orientation élevée aux temps courts. On en déduit que la température d'orientation maximale pour la procédure expérimentale utilisée se situe autour de cette température. On note une orientation nettement plus élevée qu'à 98 °C avec une valeur plateau d'environ 0,30. Cette orientation est cependant inférieure à celle de BiPA5 aux températures d'orientation maximale. Le comportement de l'ionomère est donc similaire à celui du PCLCL pur avec une orientation plus faible. Les autres résultats expérimentaux montrent eux aussi une orientation inférieure à celle du polymère pur. Les valeurs plus élevées des écarts type et la répartition des points sur le graphe montrent que la dispersion des données est plus importante que pour BiPA5. Une raison possible est la non uniformité de la répartition des paires d'ions dans le PCLCL qui rend la densité de réticulations

erratique, ce qui fait varier la viscosité, et donc d'après le modèle décrit au chapitre 1, la résistance à l'alignement des groupements. La figure 21 représente également la variation de $P_{2, \text{més}}^{\circ}$ à 85 °C. Les mêmes remarques que pour la courbe à 93 °C peuvent être faites. La courbe a aussi une allure exponentielle avec une valeur plateau nettement plus faible autour de 0,15. La valeur de $P_{2, \text{més}}^{\circ}$ pour $t = 0$ est proche de zéro, ce qui confirme la position de la température d'orientation maximale vers 93 °C. A la différence de BiPA5 l'orientation du groupe mésogène redevient donc faible en dessous de la température d'orientation maximale. La vitesse d'orientation est très proche de celle à 93 °C. On remarque que pour cette température il y a également une dispersion des données importante.

Les courbes de la figure 22 montrent le comportement de l'ionomère BiPA5-0,09Na. La première température à avoir été étudiée est 85 °C mais la courbe n'est pas montrée car les valeurs sont toutes très proches de zéro. En effet cette température n'est que de 3 degrés inférieure à T_{NI} . Pour cette raison la valeur plateau atteinte est très faible: 0,02. Etant donné qu'on est en dessus des températures d'orientation maximale il y a ici aussi une orientation plus élevée pour les temps courts. La température suivante est 80 °C. On retrouve de nouveau une croissance de type exponentielle. D'après la figure il semble que la vitesse est plus faible pour cette concentration en ion. La courbe suggère que le plateau est atteint au bout d'un temps plus long. La dispersion des données est aussi élevée que pour BiPA5-0,07Na, et peut être interprétée de la même manière que pour BiPA5-0,07Na. Pour cette température on observe un $P_{2, \text{més}}^{\circ}$ plateau d'environ 0,20. La figure 22 montre aussi les valeurs de $P_{2, \text{més}}^{\circ}$ pour $T = 75$ °C. Les mêmes conclusions peuvent être tirées, en ajoutant qu'on observe comme pour BiPA5-0,07Na une diminution de la valeur plateau de $P_{2, \text{més}}^{\circ}$ quand la température d'étude est en dessous de la température d'orientation maximale. La diminution de l'orientation est donc encore plus importante pour cet ionomère. On trouve un plateau d'environ 0,10. Haase *et al.* (65) ont effectivement trouvé que des PCLCL réticulés par des métaux de transition formant des complexes avec les groupes mésogènes ne s'orientent pas dans un champ de 15 kG. Enfin pour $T = 70$ °C, comme le montre la figure les valeurs sont très faibles. Le plateau est d'environ 0,05 et la vitesse d'orientation semble un peu plus élevée.

On peut dégager de l'ensemble des résultats discutés dans les trois paragraphes précédents plusieurs conclusions. D'abord, on note des caractéristiques communes à tous les cas. On note une forte influence de la température. Quand elle devient trop proche de T_{NI} , on observe une chute à zéro de $P_{2, \text{mésos}}$. De même, pour les deux ionomères il y a une température d'orientation maximale en dessous de laquelle la valeur plateau atteinte par $P_{2, \text{mésos}}$ est plus faible. Ces résultats concordent avec les données de la littérature qui ont été décrites dans le chapitre 1. Ensuite malgré la dispersion des données, le développement de $P_{2, \text{mésos}}$ avec le temps suit bien une variation exponentielle. Les différences entre les PCLCL et les températures se traduisent en des valeurs plateau et des vitesses d'orientation différentes. Enfin on observe dans tous les cas une valeur anormalement non nulle de $P_{2, \text{mésos}}$ à $t = 0$ minutes sans doute due à l'inévitable phase de refroidissement précédant l'arrivée à la température de l'expérience. On constate dans l'ensemble que les valeurs de $P_{2, \text{mésos}}$ sont plus faibles pour les ionomères que pour le PCLCL non ionique et que cette diminution est plus importante quand la teneur en ions est plus élevée. Il y a donc bien un effet dû à l'agrégat ionique.

3-2-1-2 Aspect cinétique

On vient de voir que la cinétique d'orientation dans le champ des groupes mésogènes de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na a une allure exponentielle semblable à celles du modèle vu au chapitre 1. Ce modèle se traduit à chaque température en utilisant nos notations par l'équation:

$$P_{2, \text{mésos}} = P_{2, \text{max}} (1 - \exp(-t/\tau)) \quad [3.1]$$

où $P_{2, \text{max}}$ est la valeur plateau approchée par $P_{2, \text{mésos}}$ lorsque l'alignement des domaines est achevé, calculée en faisant la moyenne des $P_{2, \text{mésos}}$ correspondants, et τ est un temps caractéristique représentant la vitesse d'alignement. En effet le $P_{2, \text{mésos}}$ mesuré lors de nos expériences représente une orientation macroscopique comme le paramètre d'ordre du modèle. Malgré l'incertitude des données nous avons donc tenté de corréliser nos courbes expérimentales

avec celles données par l'équation 3.1 à l'aide d'une méthode de calcul basée sur les moindres carrés. Les valeurs de τ calculées par cette opération pour les trois composés BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na aux différentes températures sont regroupées dans le tableau 2. Dans les cas où la dispersion des données est faible, l'erreur relative sur la détermination de τ est d'environ 10 %, dans le cas contraire elle est plusieurs fois plus élevée. Bien qu'une comparaison entre les trois PCLCL soit difficile à établir à l'aide de ce paramètre en raison de l'erreur importante, on voit que les valeurs de τ sont en moyenne plus élevées pour BiPA5-0,09Na que pour les deux autres composés alors que les valeurs de τ de l'ionomère BiPA5-0,07Na sont elles similaires à celles du PCLCL non ionique. En raison de l'erreur importante, c'est la seule conclusion fiable qui peut être déduite des valeurs de ce paramètre. L'existence de l'agrégat ionique dans le PCLCL provoque donc une diminution de la vitesse d'orientation lorsque la teneur en ions est importante. Les réticulations physiques dues aux agrégats augmentent la résistance élastique à l'alignement dans le champ.

Tableau 2. Valeurs de τ calculées en minutes pour BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na.

Composé	70 °C	75 °C	80 °C	85 °C	93 °C	95 °C	98 °C	100 °C	105 °C
BiPA5						6	4	3,3	4
BiPA5-0,07Na				2,5	2,4				
BiPA5-0,09Na	3,5	8	13						

3-2-1-3 Orientation maximale

L'erreur absolue lors du calcul de $P_{2, \max}$ est dans tous les cas inférieure à 0,03, ce qui, compte tenu des valeurs que prend ce paramètre, fait que les différents $P_{2, \max}$ peuvent être comparé entre eux sans que les erreurs provenant du calcul des $P_{2, \max}$ faussent les comparaisons, à la différence des valeurs de $P_{2, \text{més0}}$ avant le plateau. Il est donc possible de faire une comparaison précise entre BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na à l'aide de ce paramètre. On a dû pour

cela faire des expériences supplémentaires d'orientation dans le champ afin d'avoir plus de valeurs. Seul les expériences correspondant à des longues durées ont été réalisées. Cependant les valeurs du paramètre d'ordre obtenues prouvent que $P_{2, \text{més0}}$ a atteint le plateau. Ces résultats supplémentaires permettent de tracer la courbe montrant la variation de $P_{2, \text{max}}$ avec la température pour BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na qui est reproduite dans la figure 23.

Cette courbe montre clairement les effets de la température. Pour BiPA5, l'effet le plus marquant est celui survenant près de T_{NI} du à l'agitation thermique trop élevée et provoquant la chute de $P_{2, \text{max}}$. En dessous de 100 °C les $P_{2, \text{max}}$ sont peu différents entre eux. Ce résultat est en contradiction avec les données de la littérature vues au chapitre 1 qui montrent une diminution du degré d'orientation dès que la température est inférieure à T_{NI} de quelques dizaines de

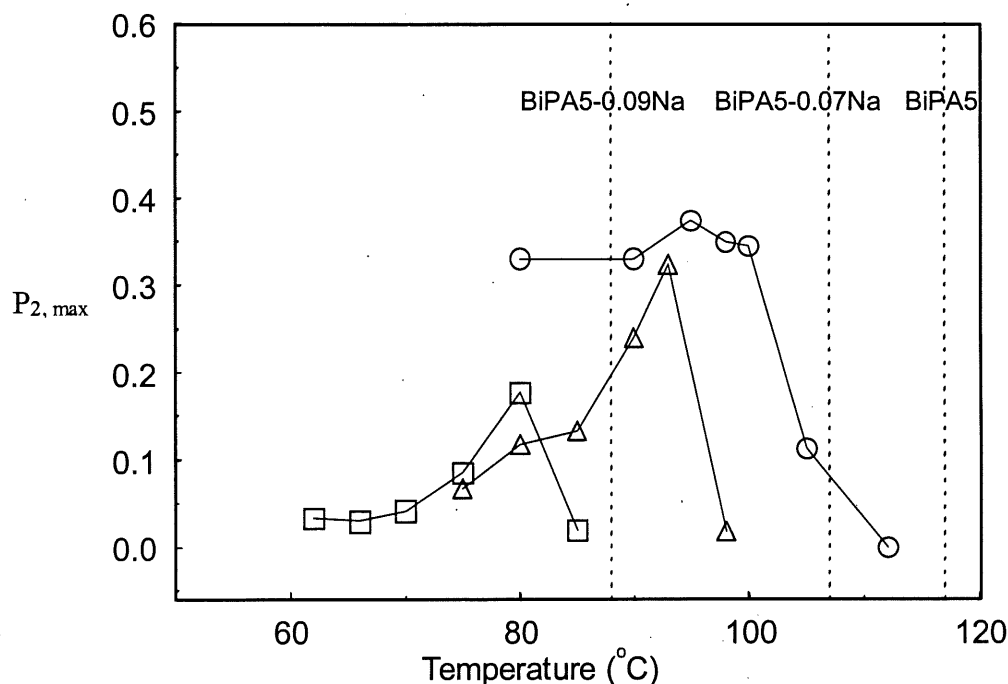


Figure 23. Variation de $P_{2, \text{max}}$ avec la température d'orientation. O: BiPA5, Δ : BiPA5-0,07Na, \square BiPA5-0,09Na. Les lignes pointillées représentent les T_{NI} des trois PCLCL.

degrés. La figure 23 montre que pour l'ionomère BiPA5-0,07Na il y a contrairement à BiPA5 un effet de température également aux basses températures. Il y a donc pour ce composé une température d'orientation maximale. Plus la température est inférieure à la température

d'orientation maximale plus $P_{2, \max}$ diminue. Au dessus de la température d'orientation maximale le comportement est le même que pour BiPA5 avec une brusque chute de $P_{2, \max}$. Les valeurs de $P_{2, \max}$ sont inférieures à celles de BiPA5. Pour BiPA5-0,09Na la figure 23 permet de faire les mêmes observations que pour BiPA5-0,07Na, et les valeurs sont nettement plus faibles. On déduit de tous ces résultats que BiPA5-0,09Na se comporte comme BiPA5-0,07Na à la différence que l'orientation des groupes mésogènes induite par le champ magnétique est encore plus faible pour cet ionomère qui contient plus d'ions que BiPA5-0,07Na. Les effets dus aux réticulations ioniques sont, comme pour τ , beaucoup plus importants dans cet ionomère.

3-2-1-4 Orientation obtenue en partant de l'état vitreux

On a vu dans la section précédente que, pour BiPA5, en dessous des températures d'orientation maximale $P_{2, \max}$ ne diminue pas avec la température. Ce résultat est en contradiction avec toutes les études existant dans la littérature et est surprenant. La procédure expérimentale peut être responsable de ce phénomène. En effet on a vu que $P_{2, \text{més}} \text{ augmente rapidement pour BiPA5 à toutes les températures et a même une valeur non nulle à } t = 0 \text{ minutes. Cela doit provenir de la phase de refroidissement suivant le traitement dans l'état isotrope qui provoque une orientation non négligeable avant que l'échantillon arrive à la température d'étude, et d'autant plus que la température est basse. Ceci est d'autant plus vraisemblable que pour l'ionomère BiPA5-0,09Na qui semble s'orienter le plus lentement les } P_{2, \max} \text{ aux températures inférieures subissent eux une forte diminution. Comme nous n'avons réalisé les expériences aux températures inférieures que pour les longues durées nous ne pouvons pas être sûrs que cette orientation dans BiPA5 due au refroidissement est importante. Pour ces raisons une autre série d'expériences a été réalisée en variant les conditions initiales. Les échantillons ont été traités 10 minutes dans l'état isotrope avant d'être placés dans le champ à température ambiante et d'être ensuite porté aux températures d'étude. Ainsi la phase de refroidissement dans le champ est supprimée. Le PCLCL non ionique et les ionomères ont ainsi été placés aux mêmes}$

températures que précédemment pendant 30 et 60 minutes afin d'être assuré que $P_{2, \text{més0}}$ ait atteint son plateau. Les $P_{2, \text{max}}$ en fonction de la température sont montrés dans la figure 24.

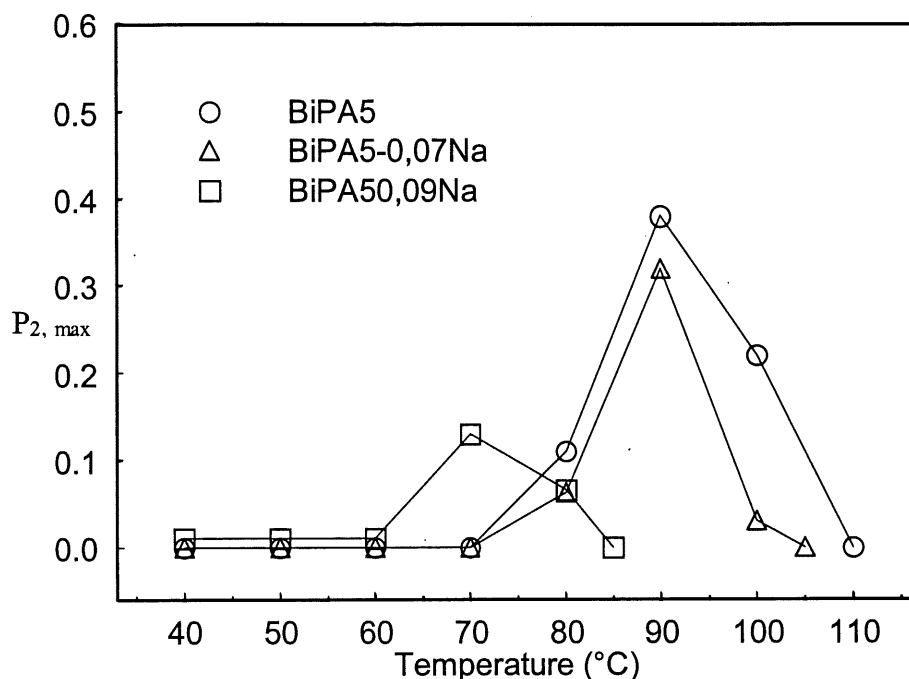


Figure 24. $P_{2, \text{max}}$ de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na obtenus en orientant les 3 composés en partant de l'état vitreux.

Dans ces conditions on retrouve effectivement une température d'orientation maximale pour BiPA5 puisque les $P_{2, \text{max}}$ aux températures basses sont nuls. Notre hypothèse d'une orientation due à la phase de refroidissement était donc justifiée. De plus le fait que $P_{2, \text{més0}}$ atteigne une valeur élevée rapidement lors du refroidissement pour BiPA5 mais pas pour BiPA5-0,07Na ni BiPA5-0,09Na indique qu'au moins aux températures relativement proches de T_{NI} la cinétique d'orientation des domaines est plus rapide dans le PCLCL non ionique que dans les ionomères. Lors de ces expériences le composé est au départ dans un état vitreux plutôt que liquide, ce qui rend le commencement du processus d'orientation très difficile à cause de la viscosité élevée. Dans ces conditions l'alignement des domaines peut être ralenti de beaucoup. Cet accroissement de la viscosité au début de l'expérience se fait naturellement sentir le plus pour BiPA5-0,09Na qui est le composé qui s'aligne le plus lentement. En effet on note que pour ce

composé, aux températures d'orientation maximale, $P_{2, \max}$ obtenu en partant de l'état vitreux est inférieur à celui obtenu en utilisant la procédure habituelle. A part ceci, l'allure générale de la figure est la même que celle de la figure 23. L'effet de l'agréat ionique est encore une orientation maximale diminuée et qui a lieu à des températures relativement plus élevées. Sauf pour BiPA5-0,09Na les valeurs des $P_{2, \max}$ aux températures d'orientation maximale sont proches de celles des courbes de la figure 23. L'effet sur les PCLCL d'un état de départ vitreux est uniquement de réduire la cinétique d'alignement de leurs domaines, sans changer leurs caractéristiques structurales. Dans ces conditions il est logique de retrouver des valeurs de $P_{2, \max}$ similaires aux températures pas trop basses. Il est également normal de retrouver des températures d'orientation maximale similaires à celles des conditions habituelles pour les trois composés.

3-2-2 Orientation du bras espaceur

Comme le champ magnétique aligne les groupes mésogènes regroupés en domaines cristallins liquides parallèlement à sa direction, la structure chimique même des PCLCL fait en sorte qu'il ne serait pas étonnant de voir une orientation parallèle des bras espaceurs en conséquence directe de la liaison chimique entre le groupe mésogène et l'espaceur. Nous avons mesuré $P_{2, \text{espaceur}}$ en même temps que les $P_{2, \text{mésogène}}$ des figures 20, 21 et 22 et de la même manière. Les résultats sont portés dans les figures 25, 26 et 27 pour BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na respectivement.

La figure 25 montre l'évolution de $P_{2, \text{espaceur}}$ du PCLCL non ionique pour trois des températures précédentes ayant donné lieu à une étude cinétique, soit 95, 100 et 105 °C. On note que dans les trois cas la courbe a la même allure que pour le groupe mésogène. La croissance est aussi exponentielle. Le plateau est atteint au bout d'un temps similaire. On observe de plus les mêmes effets dus à la température. La cinétique d'alignement du bras espaceur est donc la même que celle du groupe mésogène dans le cas du PCLCL non ionique. La principale différence observable est que les valeurs de P_2 sont plus faibles. Ces valeurs plus faibles du

paramètre d'ordre de l'espaceur sont dues à la chaîne principale directement liée au bras espaceur qui a une orientation nulle et qui tend donc à faire diminuer l'orientation du bras espaceur. Comme conséquence de ces valeurs plus faibles la dispersion des données est en général plus faible que pour $P_{2,\text{més.}}$.

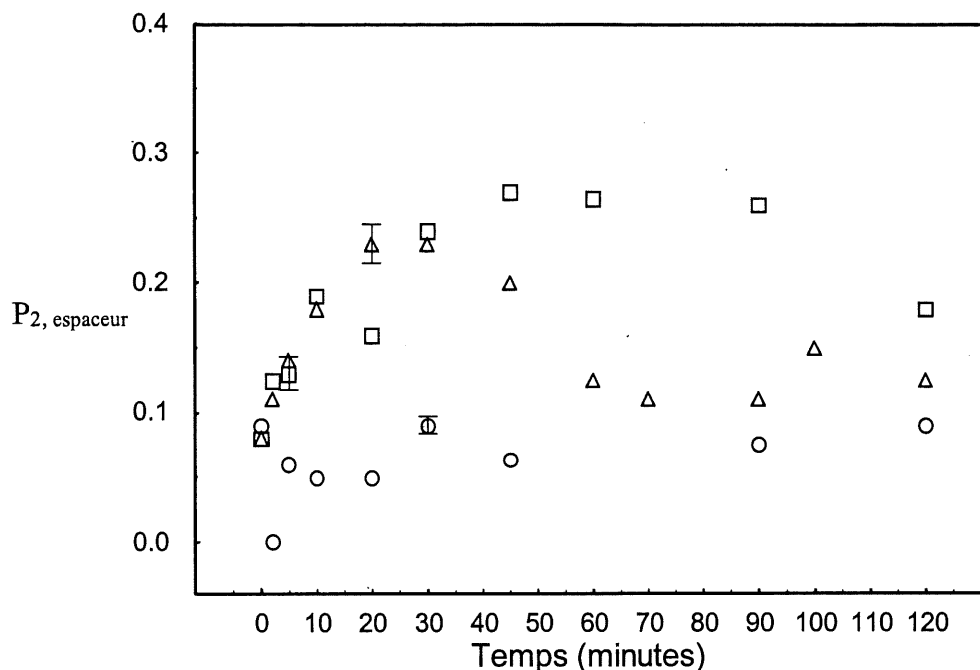


Figure 25. Variation avec le temps d'orientation de $P_{2,\text{espaceur}}$ pour BiPA5 à différentes températures.
○: 105 °C, △: 100 °C, □: 95 °C.

Les figures 26 et 27 donnent les valeurs de $P_{2,\text{espaceur}}$ de BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na respectivement. Les températures sont les mêmes que celles de l'étude cinétique. La courbe donnant $P_{2,\text{espaceur}}$ de BiPA5-0,07Na à 98 °C n'est pas montrée car les valeurs sont trop proches de zéro. Les mêmes observations que pour les courbes donnant $P_{2,\text{espaceur}}$ du PCLCL non ionique peuvent être faites. Les courbes ont la même allure que celles du groupe mésogène à la différence que les valeurs sont plus faibles. La dispersion des données de BiPA5-0,09Na est de façon surprenante aussi importante que pour $P_{2,\text{més.}}$ alors que les valeurs sont plus faibles. On déduit de tout cela que l'orientation du bras espaceur est dictée par l'alignement des groupes

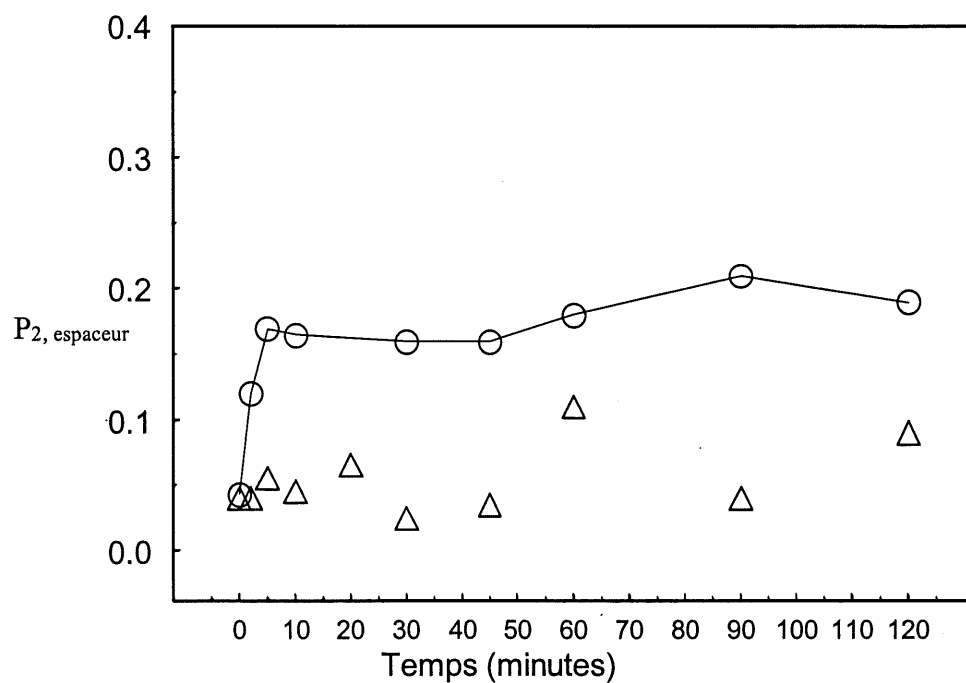


Figure 26. Variation avec le temps d'orientation de $P_{2, \text{espaceur}}$ pour BiPA5-0,07Na à différentes températures. O: 93 °C, Δ: 85 °C.

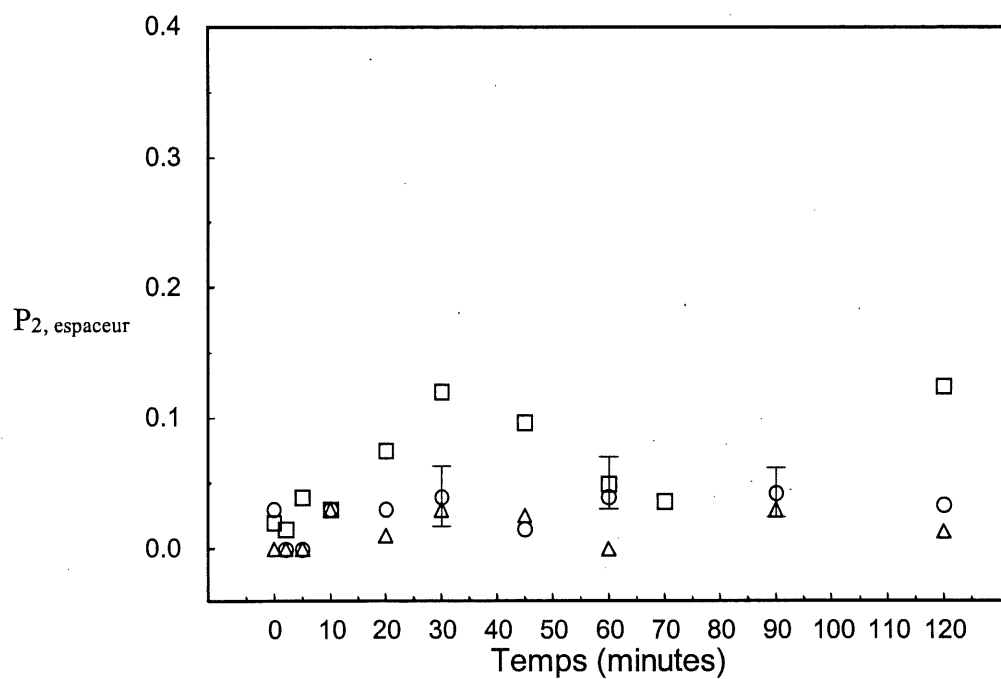


Figure 27. Variation avec le temps d'orientation de $P_{2, \text{espaceur}}$ pour BiPA5-0,09Na à différentes températures. □: 80 °C, O: 75 °C, Δ: 70 °C.

mésogènes par l'intermédiaire du lien chimique direct entre ces deux composants. L'influence du groupe mésogène sur l'espaceur est donc la même pour BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na. Cela se comprend aisément car en dehors de l'agrégat ionique la structure chimique du PCLCL est la même dans les trois composés et de plus l'orientation du bras espaceur est dictée par celle du groupe mésogène. Il y a donc de bonnes raisons pour que le couplage entre les deux composants soit similaire d'un composé à l'autre. Afin de quantifier cette induction de l'orientation du bras espaceur par le groupe mésogène un graphe a été tracé. Il représente $P_{2, \text{espaceur}}$ en fonction de la valeur du $P_{2, \text{mésogène}}$ correspondant pour un grand nombre d'expériences. Comme on vient de voir que le couplage ne subit pas de changement notable entre les trois PCLCL on a regroupé les données de toutes les expériences réalisées sur les trois composés sur le même graphe. Ce graphe est montré dans la figure 28. Etant donné la dispersion des

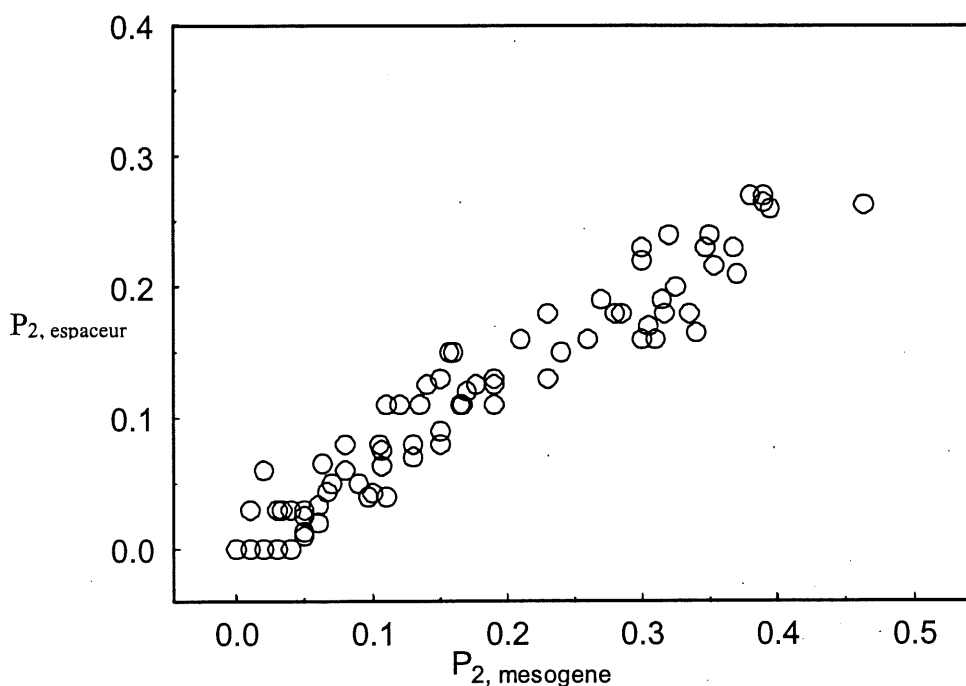


Figure 28. $P_{2, \text{espaceur}}$ en fonction de $P_{2, \text{mésogène}}$ pour les 3 composés.

valeurs la meilleure corrélation avec la courbe expérimentale est obtenue avec une relation linéaire du type: $P_{2, \text{espaceur}} = \kappa P_{2, \text{mésogène}}$. Une régression linéaire donne $\kappa = 0,54$. Cette valeur est la première constante de couplage à avoir été obtenue à partir d'un nombre important de

données. On découvre donc un nouvel avantage du dichroïsme IR. En effet il est possible d'obtenir la constante de couplage par RMN mais cela nécessite des échantillons deutérés. La RMN ^{13}C donne elle aussi la constante de couplage mais cette technique nécessite beaucoup de temps.

3-3 Discussion

La technique du dichroïsme IR nous a permis de mesurer le développement de l'alignement des groupes mésogènes d'un PCLCL et de ses deux ionomères portant différentes concentrations de groupements ioniques. Les résultats ont montré que la présence d'ions modifie de façon importante la cinétique et le degré d'orientation dans le champ des groupes mésogènes des PCLCL. Nous avons vu que pour les trois composés, en accord avec les données bibliographiques du chapitre 1, la température à laquelle est réalisée l'expérience d'alignement dans le champ a une influence déterminante. De façon générale, si la température est trop élevée l'orientation est réduite par l'agitation thermique; si elle est trop faible la mobilité des chaînes est insuffisante pour permettre une orientation notable. Dans cette étude de PCLCL il n'est pas très significatif de comparer les degrés d'orientation des trois PCLCL aux mêmes températures absolues puisqu'ils ont des températures de transition différentes. L'analyse des données bibliographiques du chapitre 1 nous dit que pour un PCLCL, l'alignement dépend de la position de la température de l'expérience d'orientation par rapport à T_g et T_{NI} . Si cette température est trop proche de T_g l'alignement est difficile à réaliser, si elle est trop proche de T_{NI} l'agitation thermique réduit l'orientation. Or ces deux températures ne sont pas les mêmes pour le PCLCL non ionique ou ses ionomères. C'est donc la position de la température par rapport à T_g et T_{NI} de chaque PCLCL qui est le paramètre important, et non la température absolue. Afin de pouvoir établir une comparaison appropriée entre le PCLCL non ionique et ses ionomères et de révéler ainsi les effets des agrégats ioniques il est donc indispensable d'utiliser d'autres échelles de température. On utilise pour cela la température réduite T/T_{NI} ou bien la quantité $(T - T_g)/(T_{NI} - T_g)$. La première expression quantifie la proximité à T_{NI} de la température, sans tenir compte de T_g . On utilise pour le calcul de ce

rapport des températures exprimées en degrés Kelvin. Or il est bien évident que pour une même température réduite le comportement de deux composés sera différent selon que la température est voisine ou au contraire très éloignée de T_g . C'est pour cette raison qu'on utilise aussi la deuxième expression qui quantifie l'écart entre la température et T_g divisé par l'écart entre la température maximale d'existence de la mésophase, c'est à dire T_{NI} , et T_g . En utilisant ces deux variables on est donc certain que les variations de $P_{2, \text{més}}$ d'un PCLCL à l'autre sont dues uniquement aux différences de structure des trois composés.

Les variations des $P_{2, \text{max}}$ du PCLCL non ionique et de ses ionomères montrées au début du chapitre dans la figure 23 sont retracées en fonction de la température réduite T/T_{NI} dans la figure 29 et en fonction de $(T - T_g)/(T_{NI} - T_g)$ dans la figure 30. L'examen de la figure 29 permet d'en déduire plusieurs conclusions. D'abord on constate que la position des courbes suivant l'axe des abscisses est inversée par rapport à la figure 23, ce qui justifie l'emploi de ces nouvelles échelles de température. La diminution de l'orientation due aux agrégats est cette fois ci très nette puisqu'à la même température réduite les valeurs de $P_{2, \text{max}}$ des ionomères sont inférieures à celles du PCLCL non ionique, et d'autant plus faibles que l'ionomère contient plus de paires d'ions, sur toutes la gamme des températures réduites à l'exception de celles proches de T_{NI} . Au dessus des températures réduites d'orientation maximale, on note pour les trois composés une chute à zéro de $P_{2, \text{max}}$. Cette chute aux températures élevées n'est pas due à une relaxation plus rapide lors de la trempe car dans ce cas-là le $P_{2, \text{max}}$ de BiPA5-0,07Na à $T/T_{NI} \approx 0,975$ ($T = 98^\circ\text{C}$) devrait être différent de la valeur mesurée. En effet, comme la viscosité de l'ionomère est plus élevée que celle de BiPA5 et que de plus cette température réduite correspond à $T - T_g = 59^\circ\text{C}$ alors que pour BiPA5 aux mêmes T/T_{NI} $T - T_g = 68^\circ\text{C}$, ce phénomène de relaxation devrait être nettement moins important pour l'ionomère et donc donner un $P_{2, \text{max}}$ voisin de 0,1 ou même supérieur. Or il a une valeur de 0,02. C'est donc l'agitation thermique élevée qui fait diminuer les $P_{2, \text{max}}$. Or cette agitation thermique ne fait diminuer que l'ordre cristallin liquide à l'intérieur de chaque domaine, et à même température réduite cet ordre est probablement le même pour les trois PCLCL. Il est donc logique que dans

cette zone de température réduite les courbes des trois composés soient proches l'une de l'autre. La diminution de l'orientation due aux agrégats ioniques qui augmentent la résistance

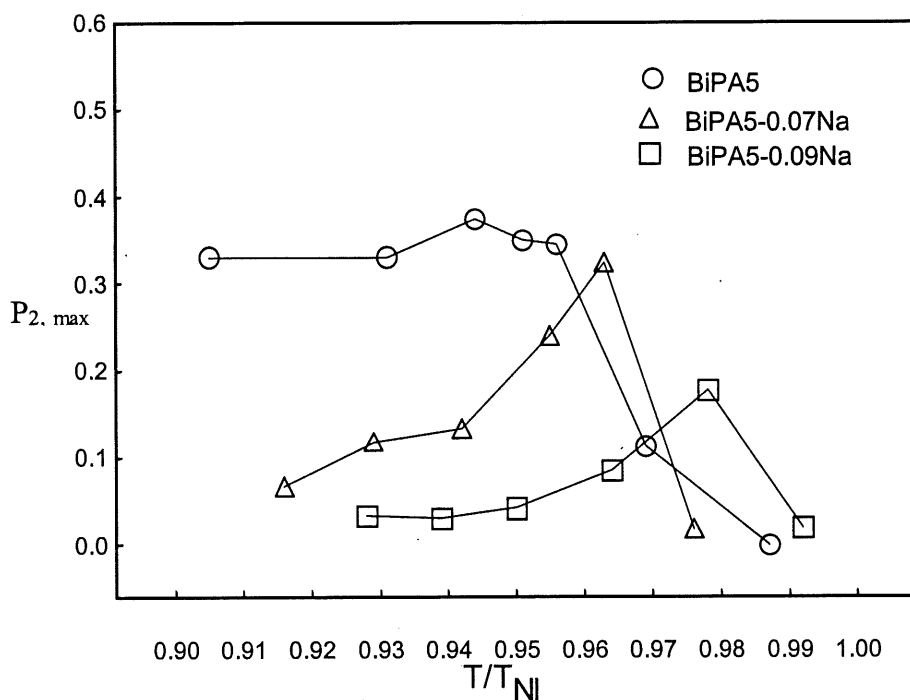


Figure 29. $P_{2,max}$ de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na en fonction des températures réduites de ces composés.

élastique à l'alignement des domaines se remarque également par le fait qu'il n'y a une orientation notable dans les ionomères que pour une gamme de températures réduites très étroite. Aux températures réduites faibles leurs $P_{2,max}$ diminuent avec la température réduite. Ils diminuent également quand la teneur en ions augmente pour une même température réduite. A l'inverse dans le cas du PCLCL non ionique pour les mêmes températures réduites faibles $P_{2,max}$ ne diminue que très légèrement. On a vu que cette diminution faible de $P_{2,max}$ aux températures réduites basses pour le PCLCL non ionique est due à la phase de refroidissement qui précède l'arrivée à la température de l'expérience. On en déduit que dans les ionomères la viscosité due aux réticulations par les agrégats ioniques est telle que l'alignement n'a pas le temps de se faire lors du refroidissement et est ensuite presque complètement inhibé à ces températures réduites. Peut être qu'à ces températures de plus grandes parties de l'échantillon

sont sous forme de clusters car Eisenberg *et al.* supposent que le nombre et la taille de ces structures dépendent de la température (51). Il apparaît également que les températures

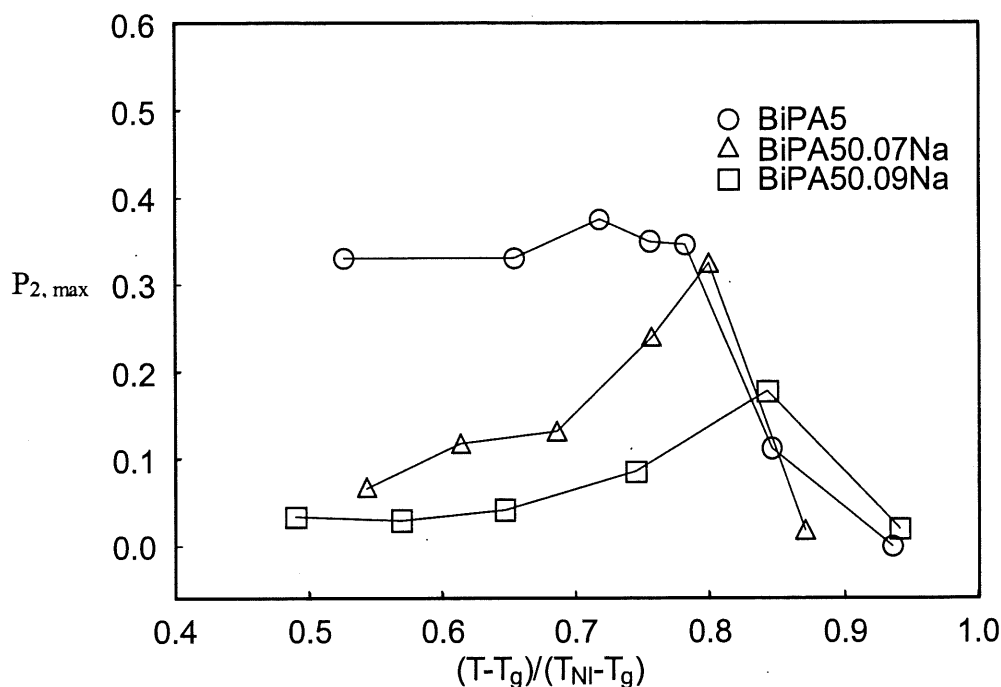


Figure 30. $P_{2,max}$ de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na en fonction de $(T - T_g)/(T_{NI} - T_g)$.

d'orientation maximale sont plus proches de T_{NI} pour les ionomères que pour le PCLCL non ionique. C'est encore la viscosité plus élevée des ionomères qui est responsable de ce phénomène. Bien entendu cet effet est d'autant plus marqué que la teneur en ions est plus élevée. Ainsi l'orientation maximale est obtenue pour une température réduite voisine de 0,94 pour BiPA5, de 0,96 pour BiPA5-0.07Na et de 0,98 pour BiPA5-0.09Na. Enfin la figure 29 montre clairement l'effet de la température pour tous les PCLCL, surtout pour la zone au dessus des températures d'orientation maximale où le paramètre d'ordre est nettement plus faible quel que soit le composé. Cette chute de $P_{2,max}$ n'est pas due à des erreurs expérimentales car il est certain que $P_{2,max}$ est atteint au bout de 120 minutes à ces températures puisque la cinétique est toujours plus rapide quand la température est plus élevée. Le fait de trouver aux températures d'orientation maximale des $P_{2,max}$ d'environ 0,40 prouve que l'orientation maximale est limitée par des facteurs autres que cinétiques dont on discutera plus loin. En effet

on a vu que dans tous les cas les $P_{2, \max}$ mesurés correspondent à un plateau où $P_{2, \text{més}}$ n'augmente plus avec le temps.

L'examen de la figure 30 montrant les variations des $P_{2, \max}$ en fonction de $(T - T_g)/(T_{Ni} - T_g)$ permet d'en déduire les mêmes observations qu'au paragraphe précédent, à la seule différence que les parties des courbes décrivant la diminution des $P_{2, \max}$ au dessus des températures d'orientation maximale sont cette fois ci superposées. On en déduit que l'utilisation de cette variable est justifiée car l'utilisation de la température réduite met moins en évidence cette superposition de cette partie des trois courbes.

On a déjà noté que les $P_{2, \max}$ anormalement élevés aux basses températures dans BiPA5 sont dus à la phase de refroidissement qui précède l'arrivée à la température de l'expérience. La figure 31 montre les valeurs de $P_{2, \max}$ des trois PCLCL obtenues en partant de l'état vitreux montrées dans la figure 24 mais cette fois ci tracées en fonction de la température réduite. Comme on a déjà vu, l'allure est la même que dans les conditions standard à la différence que pour le PCLCL non ionique les valeurs aux températures basses sont nulles. Au début de l'expérience l'échantillon est constitué de domaines orientés aléatoirement et l'alignement de ces domaines est défavorisé par une résistance visqueuse initiale importante. Aux températures les plus basses cela conduit à réduire l'orientation à zéro. Inversement lors de la procédure standard au début de l'expérience il y a déjà une certaine orientation et l'alignement des domaines est facilité ce qui fait qu'on observe une orientation même aux températures basses. A une température intermédiaire entre les températures basses et celle d'orientation maximale on observe une orientation très réduite par rapport aux conditions standards mais non nulle, l'effet est moins fort. Enfin aux températures supérieures l'énergie thermique est telle que l'effet disparaît complètement et on ne voit plus la différence avec les conditions standards. Dans les deux ionomères on observe le même phénomène aux basses températures et on note de plus une diminution de $P_{2, \max}$ par rapport aux conditions standard cette fois ci à toutes les températures, légère pour BiPA5-0,07Na et plus marquée pour BiPA5-0,09Na qui contient

plus d'ions. L'effet d'une viscosité initiale élevée se fait donc plus sentir dans les ionomères, et d'autant plus qu'il y a plus d'ions.

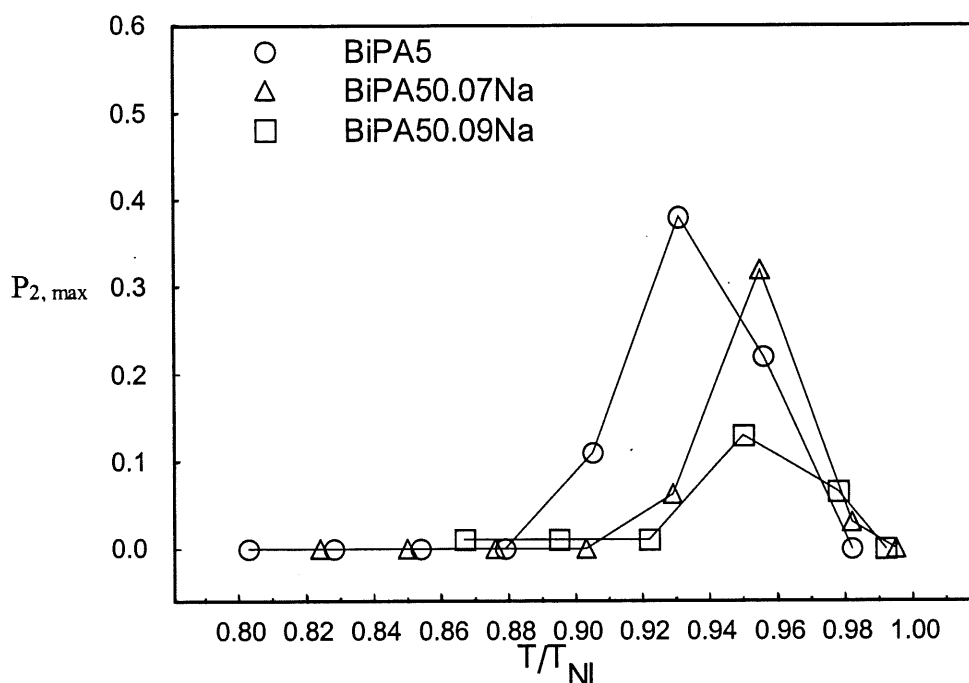


Figure 31. $P_{2,max}$ de BiPA5, BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na obtenus en partant de l'état vitreux en fonction de la température réduite.

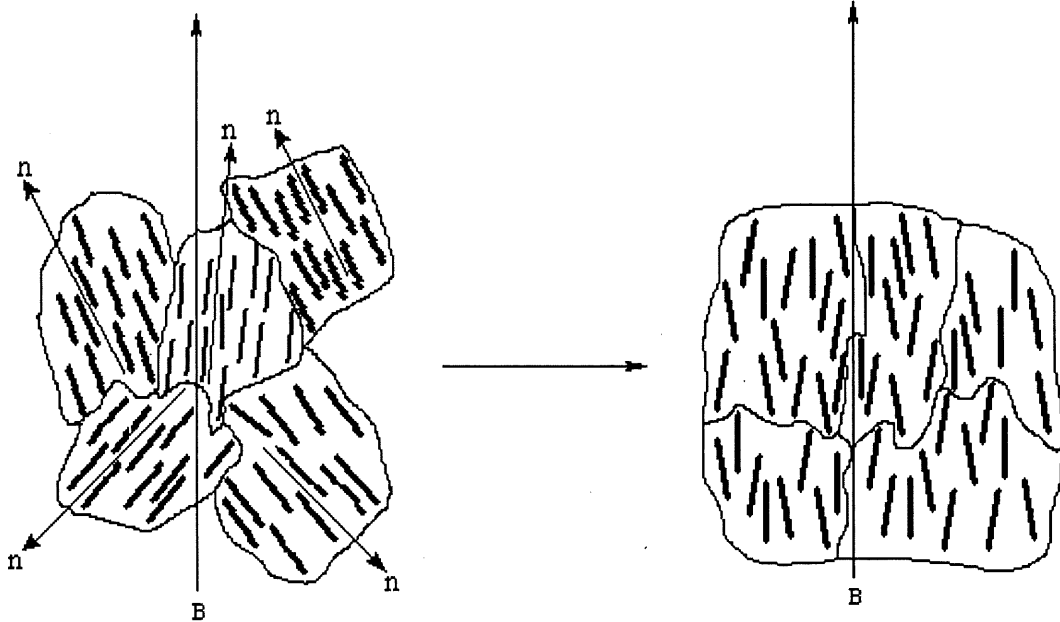
La principale conclusion que l'on peut tirer de ces résultats est que les interactions ioniques diminuent l'orientation induite par le champ magnétique. En effet on a vu au début du chapitre que les agrégats ioniques forment des réticulations qui réduisent la mobilité des segments avoisinant de la chaîne principale. Il est certain que l'immobilisation de certaines parties des chaînes principales liées aux groupes mésogènes réduit la vitesse et le degré d'alignement parallèlement au champ des groupe mésogènes et des domaines cristallins liquides. Il existe peut être aussi dans les échantillons des régions où la teneur en ions est plus élevée ce qui permet à des clusters d'exister. Or on a vu que dans ces clusters la totalité de la chaîne a une mobilité réduite. Ce sont des effets ioniques de ce type qui sont vraisemblablement responsables des profondes différences de comportement dans le champ entre le PCLCL non ionique et ses ionomères. Dans la suite de cette discussion on va proposer une interprétation

plus précise de ces phénomènes qui complète l'interprétation par le modèle décrit au chapitre 1.

On a vu que le modèle cinétique schématise le phénomène d'orientation des PCLCL dans le champ par l'alignement simultané des directeurs d'un ensemble de domaines parallèlement au champ et que des expériences d'alignement dans le champ d'un PCLCP ont montré une excellente corrélation entre la courbe théorique et les données expérimentales. Le paramètre d'ordre atteint par le PCLCP est supérieur à 0.95. Cette valeur est très supérieure à celle atteinte par les PCLCL étudiés ici. Cela vient de la grande rigidité de la structure cristalline liquide des PCLCP dans lesquels les chaînes principales sont constitués de groupes mésogènes liés entre eux par des bras espaceur. Les chaînes des PCLCP se regroupent donc en domaines selon un parallélisme presque parfait. Une fois que les domaines sont alignés il n'est donc pas surprenant de mesurer un $P_{2, \text{més}}_0$ très élevé. La structure cristalline liquide d'un PCLCL est très différente et l'empilement des groupes mésogènes est beaucoup moins rigide et beaucoup plus sensible aux perturbations thermiques. De plus la chaîne principale a un effet perturbant. Dans chaque domaine la chaîne principale garde sa conformation de pelote statistique et l'ordre des groupes mésogènes est donc moins élevé. Par conséquent même si tous les domaines alignent parfaitement leur directeur parallèlement au champ le paramètre d'ordre macroscopiquement mesuré est moins élevé que pour un PCLCP.

En résumé, le paramètre d'ordre macroscopique mesuré dans nos échantillons après les expériences d'alignement dans le champ peut se décomposer en $P_{2, \text{més}}_0 = P_{2, N} \cdot P_{2, D}$ ou $P_{2, N}$ représente le paramètre d'ordre des groupes mésogènes à l'intérieur des domaines orientés parallèlement au directeur local et $P_{2, D}$ mesure l'orientation des domaines, plus précisément de leur directeur, par rapport à la direction du champ magnétique. La relation entre ces deux paramètres d'ordre et l'orientation des groupes mésogènes mesurée macroscopiquement après l'alignement dans le champ, $P_{2, \text{més}}_0$, est schématisée dans la figure 32.

$$P_{2, \text{més}} = P_{2, D} \cdot P_{2, N}$$



Avant l'alignement des domaines

$$P_{2, N} > 0 \quad P_{2, D} = 0 \quad \text{donc } P_{2, \text{més}} = 0$$

Après l'alignement des domaines

$$P_{2, N} > 0 \quad P_{2, D} > 0 \quad \text{donc } P_{2, \text{més}} > 0$$

Figure 32. Schéma de l'alignement dans le champ magnétique d'un PCLCL de structure polydomaine.

Si on applique le modèle, dans le cas du PCLCL non ionique c'est donc principalement $P_{2, D}$ qui est responsable de l'accroissement exponentiel de $P_{2, \text{més}}$ avec le temps observé lors des expériences d'alignement dans le champ magnétique. En effet le traitement préalable à $T_{NI} + 13$ transforme l'échantillon en un ensemble de domaines ayant des directeurs orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. En d'autre termes au moment où l'échantillon arrive à la température d'étude $P_{2, D} = 0$. De plus il est bien connu que l'apparition de l'ordre cristallin liquide des groupes mésogènes à l'intérieur de chaque domaine est un phénomène spontané et immédiat. En d'autres termes dès que l'échantillon arrive à la température d'étude $P_{2, N}$ prend une valeur fixe. D'après les courbes cinétiques présentées au début du chapitre, ces domaines s'orientent dans le champ avec une cinétique semblable à celle prévue par le modèle. La variation du paramètre d'ordre avec le temps enregistrée est donc dictée par celle de $P_{2, D}$.

La figure 32 schématise le mécanisme décrit ci dessus. Toujours dans le cas du PCLCL non ionique la diminution de $P_{2, \max}$ aux hautes températures peut s'expliquer par des variations de $P_{2, N}$. En effet près de T_{NI} l'agitation thermique est telle que l'ordre cristal liquide est très affecté si bien que même si $P_{2, D}$ reste élevé la chute de $P_{2, N}$ entraîne une valeur de $P_{2, \text{més0}}$ faible. De même les valeurs nulles mesurées en partant de l'état vitreux aux basses températures viennent du non alignement des domaines en raison de la viscosité élevée, soit $P_{2, D} = 0$. Dans ces conditions même si $P_{2, N}$ est élevé on mesure un $P_{2, \text{més0}}$ nul. Cet ajout au modèle du chapitre 1 que nous proposons est donc dans le cas du PCLCL non ionique parfaitement en accord avec les résultats expérimentaux.

De façon similaire on peut faire la même décomposition de $P_{2, \text{més0}}$ pour les ionomères. Les mêmes interprétations que ci dessus peuvent être faites puisque l'agrégat ionique est une espèce stable à ces températures. La diminution de $P_{2, \text{més0}}$ lorsqu'il y a présence d'ions peut donc s'expliquer par une diminution de $P_{2, D}$ aussi bien que de $P_{2, N}$. En effet d'après le modèle de Eisenberg *et al.* l'agrégat ionique est entouré d'une région du polymère où la mobilité des chaînes est réduite, ce qui peut perturber localement l'ordre cristallin liquide. Bien que les T_{NI} des ionomères soient inférieures à celle du PCLCL non ionique, et d'autant plus que la teneur en ion est grande, les enthalpies de transition nématique - isotrope ne subissent qu'une diminution très faible, ce qui indique que les agrégats ioniques ne réduisent que localement l'ordre cristallin liquide. Il est donc vraisemblable que les agrégats ioniques ne réduisent que faiblement $P_{2, N}$. Des mesures d'orientation par une force mécanique de films de BiPA5 et de ses ionomères (66) ont permis d'évaluer $P_{2, N}$. En effet lors de cette expérience on induit une orientation des directeurs maximale ($P_{2, D} = 1$) dans les films. Dans ces conditions la valeur du paramètre d'ordre mesuré est sensiblement égale à $P_{2, N}$. Or une valeur similaire de $P_{2, \text{més0}}$ d'environ 0,45 a été observée pour le PCLCL non ionique et ses ionomères. En d'autres termes la valeur de $P_{2, N}$ des ionomères est similaire à celle du PCLCL non ionique. On en déduit que l'ordre cristallin liquide à l'intérieur des domaines, smectiques ou nématiques, ne subit pas une grosse diminution suite à la présence de l'agrégat ionique. De plus une caractéristique intéressante des graphes en fonction de T/T_{NI} et de $(T - T_g)/(T_{NI} - T_g)$ est que pour les trois

composés les courbes se superposent lors de la chute aux hautes températures. Cela est une autre indication que l'ordre cristallin liquide à l'intérieur des domaines est le même dans les trois composés. A ces températures c'est vraiment l'agitation thermique qui réduit l'ordre cristallin liquide à l'intérieur des domaines et qui dicte la valeur de $P_{2, \text{més0}}$. Elle est simplement déterminée par la température réduite. On déduit de tout ceci que la diminution des $P_{2, \text{max}}$ dans les ionomères n'est pas due à une diminution du paramètre $P_{2, N}$.

Tous ces résultats suggèrent que l'orientation plus faible observée pour BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na provient d'un alignement des domaines plus difficile dans les ionomères, soit d'un $P_{2, D}$ plus faible, en raison de la viscosité plus élevée due aux réticulations ioniques qui empêchent les domaines d'acquérir une orientation maximale. En effet il est probable que certaines de ces réticulations formées par les agrégats ioniques soient situées à l'interface entre les domaines. Ceci provoque une augmentation de la résistance à l'alignement des domaines parallèlement au champ. Cette augmentation se fait d'autant plus sentir que dans le PCLCL non ionique de tels liens chimique entre les domaines dues au passage de la chaîne d'un domaine à un autre doivent être rares en raison de son caractère smectique. Ce phénomène de résistance à l'alignement dans le champ accrue due aux agrégats réduit la vitesse d'orientation. Des chercheurs ont récemment observé qu'un PCLCL ayant des réticulations ioniques donne lui aussi une orientation dans le champ très faible (65).

Nous allons voir dans ce paragraphe que la présence dans le PCLCL d'agrégats ioniques formant des réticulations multiples augmente effectivement la viscosité du composé. En effet il a été montré au chapitre 1 qu'une viscosité élevée réduit la cinétique d'orientation des domaines cristallins liquides par le champ et que cet alignement des domaines plus lent pour les ionomères se traduit par un coefficient de viscosité rotationnelle γ_1 plus élevé. Or dans le modèle du chapitre 1 le paramètre τ est proportionnel à ce coefficient de viscosité rotationnelle γ_1 selon la relation $\tau = \gamma_1 / \Delta\chi B^2$. Une mesure de τ donne donc à un coefficient constant près ($\Delta\chi$ est similaire dans les trois composés) la valeur de la viscosité rotationnelle. Le temps τ calculé pour BiPA5-0,09Na est effectivement en moyenne plus élevé que celui calculé pour BiPA5.

De même l'orientation élevée obtenue aux faibles températures pour BiPA5 en refroidissant de l'état isotrope indique bien une valeur de τ , et donc une viscosité, plus faibles dans ce composé. En effet dans le cas de BiPA50,07Na et BiPA50,09Na l'orientation obtenue aux mêmes températures réduites dans les mêmes conditions est très faible alors que la durée du refroidissement est du même ordre. La réticulation multiple due aux agrégats augmente donc la viscosité en restreignant la mobilité des domaines. Cette contrainte limite leur cinétique et également leur degré d'orientation quel que soit le temps que l'échantillon passe dans le champ puisque la contrainte due aux agrégats est permanente. L'augmentation de la viscosité due aux agrégats explique également l'augmentation des températures d'orientation maximale. En effet dans tous ces composés la viscosité décroît avec la température, ce qui fait que l'orientation maximale est obtenue à des températures très proches de T_{NI} . Bien entendu tous ces effets sont d'autant plus forts que la teneur en ions est plus grande.

Un autre facteur contribuant à diminuer l'orientation maximale dans les ionomères est l'existence de clusters. En effet dans le cas de copolymère de styrène et d'acrylate de sodium Eisenberg *et al.* supposent qu'il suffit d'une concentration en ion de 6 mol % pour que l'échantillon dans son entier soit un cluster (57). Etant donné que l'ordre cristallin liquide impose une rigidité supplémentaire au composé, surtout quand la mésophase est smectique, il est concevable qu'une fraction volumique importante des échantillons de BiPA5-0,07Na et de BiPA5-0,09Na soit sous la forme de clusters dans lesquels la rigidité de l'ensemble des chaînes est très élevée. Ceci explique la diminution du paramètre d'ordre et le déplacement de l'orientation maximale vers les hautes températures. Une expérience potentiellement intéressante serait de traiter BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na à haute température, ce qui diminue la taille et le nombre de ces clusters hypothétiques, avant de faire les mêmes études que dans ce chapitre. Cette expérience pourrait mettre en évidence la présence de clusters dans BiPA5-0,07Na et BiPA5-0,09Na et donner des renseignements sur les effets d'une réduction de la taille et du nombre de ces clusters sur l'orientation dans le champ des différents groupements.

En ce qui concerne le bras espaceur, l'analyse de nos résultats a montré que l'alignement du bras espaceur suit celui du groupe mésogène. Etant donné que celui ci est constitué d'un groupe n-pentyle dont une extrémité est liée à la chaîne principale d'orientation nulle et est donc faiblement orientée et l'autre est liée au groupe mésogène et suit donc son orientation il est logique d'obtenir une constante de couplage voisine d'un demi. Le fait que cette constante soit légèrement supérieure à un demi (0,54) confirme que l'espaceur subit fortement l'influence du groupe mésogène. Cette constante dépend certainement de la longueur du bras espaceur. Pour un groupe n-hexyle on trouverait probablement une valeur proche de 0,50. Si le bras espaceur est très long (11 CH₂) la constante doit sûrement être plus faible car dans ce cas l'effet perturbant de la chaîne principale doit l'emporter.

Enfin nous avons vérifié que dans tous les échantillons, ioniques ou non, l'orientation de la chaîne principale est très faible et négligeable. Ce résultat confirme que le bras espaceur n-pentylique permet bien de découpler les mouvements des groupes mésogènes de ceux de la chaîne principale.

3-4 Conclusion

L'étude des ionomères cristallins liquides à chaîne latérale permet de conclure que la présence d'ions a une influence importante sur l'alignement des mésophases dans le champ magnétique. A toutes les températures entre T_g et T_{NI} l'orientation diminue quand la teneur en ion augmente. L'ensemble des résultats montre que l'effet de l'agréat est de diminuer l'orientation des domaines en augmentant la viscosité et en réduisant leur mobilité sans modifier significativement l'ordre cristallin liquide à l'intérieur des domaines. Ceci est clairement montré par les courbes en fonction de la température réduite et de $(T - T_g)/(T_{NI} - T_g)$. Cette augmentation de la viscosité réduit non seulement la vitesse d'orientation mais aussi la valeur maximale que peut atteindre $P_{2, \text{més}}^{\circ}$.

La technique du dichroïsme IR que nous avons développée permet de suivre qualitativement la

cinétique de l'orientation des PCLCL dans un champ magnétique malgré la dispersion des données et même de déterminer les paramètres d'ordre maximaux. Grâce à cette technique on peut calculer simultanément les paramètres d'ordre des différents composants des PCLCL, ce qui est beaucoup plus difficile à faire avec les autres techniques. Les résultats ont montré que pour un PCLCL ayant 5 CH₂ dans son bras espaceur il y a un couplage important entre le groupe mésogène et l'espaceur, l'orientation du bras espaceur est dictée par celle du groupe mésogène selon la relation: $P_{2, \text{espaceur}} = 0,54 P_{2, \text{mésogène}}$. Enfin l'orientation de la chaîne principale est toujours négligeable.

CHAPITRE 4

ALIGNEMENT DE MESOPHASES CRISTALLINES LIQUIDES SOUS L'EFFET MECANIQUE

Comme on en a discuté au chapitre 1, de nombreux travaux utilisant des forces mécaniques pour induire la structure monodomaine dans les PCLCL ont été réalisés mais par contre peu d'études sur la compréhension du mécanisme d'alignement des PCLCL dans un champ mécanique ont été menées. Or, étant donné la structure même des PCLCL ces mécanismes peuvent être très différents de ce que nous connaissons dans les polymères conventionnels. De plus, il est impossible d'effectuer des comparaisons fiables entre les diverses études car de nombreux paramètres importants varient de l'une à l'autre. La question de la direction de l'orientation des groupes mésogènes relativement à celle du champ est représentative de la différence et des particularités possibles des PCLCL par rapport aux polymères conventionnels. On a vu au chapitre 1 que les travaux du groupe de Mitchell ont donné des résultats intéressants à ce sujet mais leur interprétation basée uniquement sur le couplage entre les groupes mésogènes et la chaîne principale et les différentes orientations relatives qui en résultent ne permet pas de comprendre certaines observations expérimentales. Le but de nos expériences d'alignement mécanique est de faire avancer les connaissances fondamentales sur l'orientation des groupes mésogènes des PCLCL sous l'effet d'un champ mécanique. Dans ce chapitre, nous allons d'abord décrire un nouveau modèle de mécanisme d'orientation des PCLCL, et ensuite interpréter des observations expérimentales qui n'avaient pas trouvé d'explications jusqu'à présent. Nous présenterons ensuite les expériences que nous avons réalisées dans le but de confirmer ce nouveau mécanisme. A partir des résultats obtenus avec plusieurs PCLCL appropriés à ces études, nous discuterons de l'alignement des différentes mésophases cristallines liquides sous l'effet de la force d'extension.

4-1 Proposition d'un modèle d'alignement des mésophases cristallines liquides sous l'effet d'une force d'extension

Il est maintenant bien connu que les forces mécaniques, en particulier les forces d'extension, sont dans de nombreux cas efficaces pour former une structure monodomaine dans les PCLCL, c'est à dire une structure dans laquelle les groupes mésogènes sont orientés de façon uniforme dans tout l'échantillon. Cependant, la direction de cette orientation peut être parallèle ou perpendiculaire à la direction de l'étirement mécanique. L'analyse des résultats expérimentaux dont on a discuté dans la section 1-4-2-3 suggère que l'orientation des groupes mésogènes est essentiellement indépendante de celle de la chaîne principale. Les résultats les plus spectaculaires en ce sens sont ceux de Mitchell *et al.* (35) et de Finkelmann *et al.* (40) qui montrent une orientation quasiment parfaite des groupes mésogènes alors que dans le même temps la chaîne principale a une orientation très faible et négligeable. Le mécanisme qui va être décrit dans la suite du chapitre tient compte de tous ces résultats et est basé sur l'idée que l'orientation dans le champ mécanique des groupes mésogènes d'un PCLCL provient de l'alignement des domaines nématiques ou des couches smectiques en réponse au champ plutôt que de l'orientation des chaînes principales. En effet, on suppose que ces domaines réagissent directement au champ comme des entités propres, sans que la chaîne principale joue un rôle important. Une telle réaction directe des groupes mésogènes regroupés en domaine lorsque le PCLCL subit une force mécanique n'est pas illogique. Selon les structures chimiques des PCLCL présentées dans la page 45, on peut estimer que les groupes mésogènes représentent environ 55 % de la masse totale du PCLCL. Si on tient compte de l'espaceur flexible, qui est considéré comme faisant partie intégrante du groupe cristallin liquide, la proportion monte à plus de 80 % de la masse totale. Tenant compte de ceci, il est normal que, lorsqu'une force d'extension est appliquée sur un PCLCL, elle puisse agir sur les groupes mésogènes. Autrement dit, les groupes mésogènes peuvent réagir directement à la force, et cette réaction n'est pas simplement la conséquence des mouvements des chaînes principales provoqués par la force. Un autre aspect très important dont on doit tenir compte est la coopérativité entre les groupes mésogènes, laquelle est caractéristique des cristaux liquides. Ainsi en raison de cette

coopérativité les groupes mésogènes ne réagissent pas de manière individuelle, car ceci leur donnerait toujours une orientation parallèle à la force, mais regroupés en domaines à l'intérieur desquels les groupes mésogènes ont tous la même orientation préférentielle. Ce mécanisme est donc similaire à ceux responsables de l'orientation des PCLCL dans un champ électrique ou magnétique décrit au chapitre 3.

A partir de ces réflexions, nous pensons que l'orientation des groupes mésogènes par une force d'extension peut être déterminée par les caractéristiques des domaines, surtout par leur morphologie. L'idée est que les domaines ayant une géométrie non sphérique ne s'orientent pas de façon aléatoire mais au contraire alignent leur grand axe le long de la direction de la force d'extension. La chaîne principale n'a pas d'influence sur ce processus. Ainsi dans l'état smectique, les domaines ont une forme fortement anisotrope en raison des couches smectiques. Dans la plupart des PCLCL, les mésophases smectiques existent sous forme de monocouche ou de bicouche. Même pour les bicouches, la longueur dans la direction de la normale à la couche smectique est de l'ordre de 4 nm. Il est évident que le grand axe de ce domaine est perpendiculaire au plan de la couche. Comme schématiquement décrit dans la figure 33, si les domaines smectiques répondent à la force d'extension de la manière décrite par le mécanisme que nous proposons, ils alignent leur grand axe, probablement parallèle à leur plan, parallèlement à la direction du champ mécanique. Cela donne donc une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire à la direction du champ pour un smectique A et une orientation faisant un angle légèrement inférieur à 90° pour un smectique C comme la figure 33 l'illustre schématiquement.

De façon analogue aux couches des PCLCL smectiques, les domaines des PCLCL nématiques peuvent avoir une forme fortement anisotrope. L'alignement de leurs groupes mésogènes dans le champ est donc fixé par l'orientation des directeurs relativement au grand axe des domaines comme le montre la figure 34. Dans cette figure sont représentés schématiquement des domaines nématiques ayant la forme d'un ballon de rugby. Si le grand axe du domaine est parallèle avec le directeur, cet axe s'aligne le long du champ et l'orientation des groupes

mésogènes obtenue est parallèle (figure 34a); si le grand axe est perpendiculaire au directeur, cette orientation est donc perpendiculaire (figure 34b).

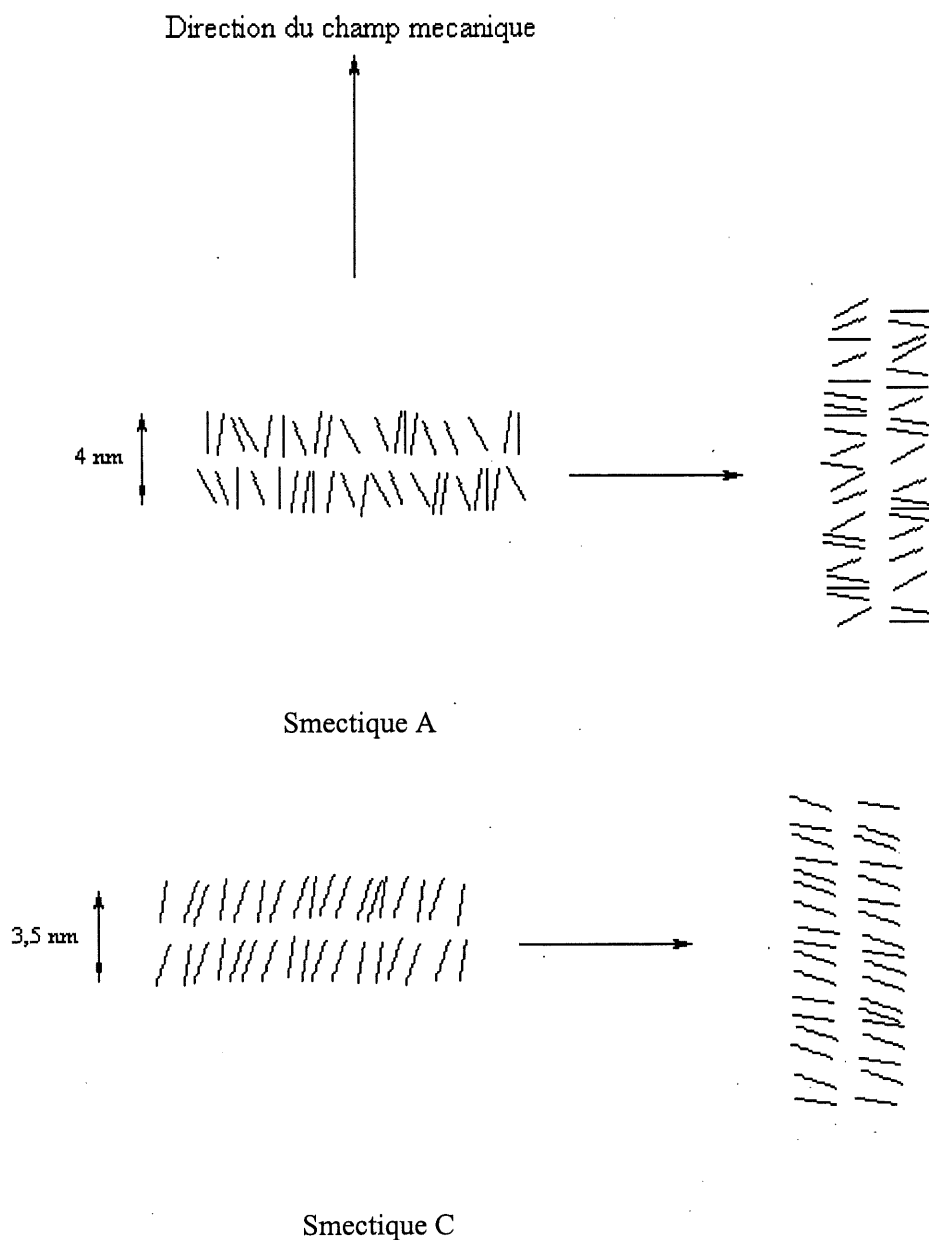


Figure 33. Représentation schématique de l'alignement des couches smectiques par un champ mécanique. Les couches smectiques s'alignent le long du champ dans les deux cas et déterminent l'orientation des groupes mésogènes.

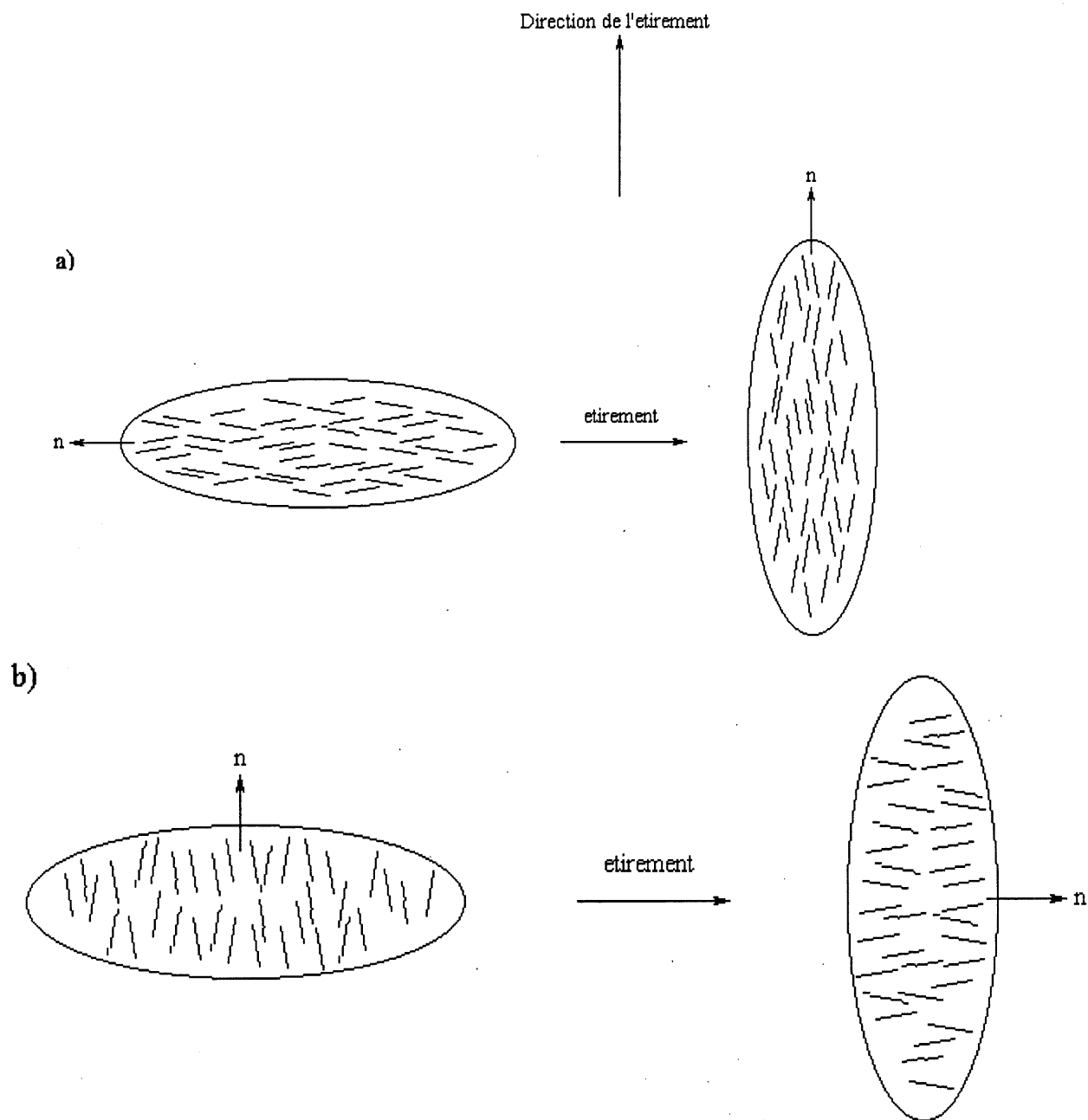
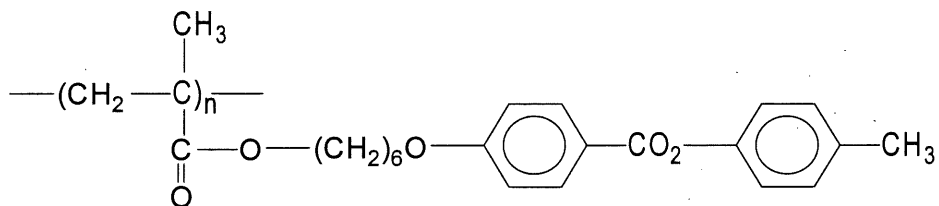


Figure 34. Représentation schématique de l'alignement d'un domaine nématique de forme anisotrope dans un champ mécanique. Si le directeur n est parallèle au grand axe du domaine les groupes mésogènes s'orientent parallèlement au champ (a); S'il est perpendiculaire les groupes mésogènes s'orientent perpendiculairement au champ (b).

1). La simple application du mécanisme modèle décrit ci-dessus explique, par exemple, pourquoi les composés smectiques A étudiés jusqu'à présent donnent toujours une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire quel que soit la longueur ou la parité de l'espaceur puisque dans ce modèle l'orientation des groupes mésogènes ne dépend pas de ce paramètre et est fixée par l'alignement du grand axe des couches smectiques fortement anisotropes dans la direction de l'étirement. Or, dans tous les PCLCL smectiques A les groupes mésogènes font un angle proche de 90° avec le plan de la couche smectique et s'orientent donc perpendiculairement au champ.

2). Dans le cas d'un PCLCL formant une phase smectique C, les couches alignent là aussi leur plan avec la force et le mécanisme prévoit que l'orientation des groupes mésogènes devrait être plus faiblement perpendiculaire que pour les smectiques A en raison de l'angle entre les groupes mésogènes et les normales aux couches inférieur à 90° .

3). Le mécanisme explique également pourquoi on observe une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire dans des PCLCL nématiques à certaines températures. On a vu que ceci peut se produire quand le grand axe du domaine est perpendiculaire au directeur local. Brulet *et al.* ont effectivement observé ce phénomène récemment (27) en étudiant un PCLCL nématique entre sa T_g (45°C) et sa T_{NI} (82°C). Ce composé comporte un nombre pair (6) de groupements éthylène dans son bras espaceur, ce qui est en contradiction avec la théorie de Mitchell *et al.* du point de vue de l'orientation obtenue, et a la formule suivante:



Le nombre de CH_2 est suffisant pour qu'une mésophase smectique existe pour ce composé mais le groupe terminal apolaire est défavorable à un empilement de couches smectiques. Ce composé doit donc avoir une structure proche de la structure smectique dans certaines

conditions. En effet, aux basses températures il existe de fortes fluctuations smectiques A dans ce PCLCL comme illustré dans la figure 35. Aux plus hautes températures l'effet nématique tend à ce que les domaines aient une forme nématique 'standard' avec le directeur parallèle au grand axe du domaine. Dans ces conditions, le mécanisme prévoit bien une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire à la direction de l'étirement aux basses températures. Aux plus hautes températures, il est probable que les domaines nématiques aient une forme allongée avec le directeur des groupes mésogènes parallèle au grand axe du domaine et dans ce cas l'orientation des groupes mésogènes après étirement est parallèle à la direction d'étirement. Brulet *et al.* ont effectivement observé que l'orientation des groupes mésogènes de ce PCLCL est parallèle quand l'étirement est réalisé à 77 °C mais perpendiculaire quand il est réalisé à

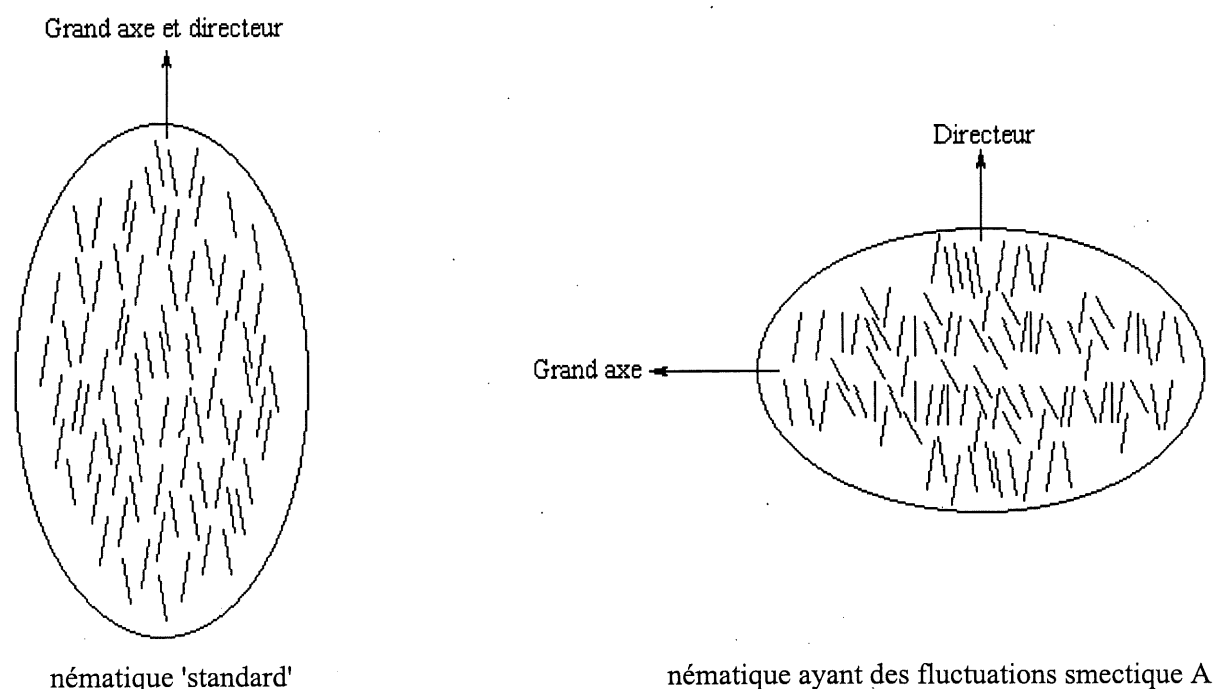


Figure 35. Orientations relatives des directeurs et des grand axes des domaines dans les mésophases nématique 'standard' et nématique ayant des fluctuations smectique A.

55°C. Le mécanisme explique donc très bien l'orientation des groupes mésogènes perpendiculaire souvent observée pour des PCLCL nématiques ayant six groupes méthyle dans

l'espaceur car dans ces composés des fluctuations smectiques A existent. Compte tenu que de telles fluctuations peuvent exister dans tous les PCLCL quelques degrés au dessus d'une transition smectique A - nématique il serait intéressant d'étudier le comportement dans le champ mécanique de tels composés.

4) L'effet de la parité du nombre de CH_2 dans l'espaceur sur l'orientation des PCLCL nématiques ayant un espaceur court est expliqué par le mécanisme par une variation avec la parité du nombre de CH_2 de l'orientation du directeur n relativement au grand axe du domaine qui coïncide avec le rayon de giration le plus élevé de la chaîne principale avant l'étirement si celle-ci n'a pas une conformation anisotrope. Avant l'étirement un nombre pair de CH_2 provoquerait une orientation du directeur parallèle au grand axe et un nombre impair une orientation perpendiculaire. Selon le mécanisme, les domaines, soumis à la force d'extension, alignent leur grand axe parallèlement au champ et un PCLCL ayant un nombre pair de CH_2 orienterait donc ses groupes mésogènes parallèlement au champ et celui en ayant un nombre impair les orienterait perpendiculairement. Bien entendu, tout ceci n'est qu'une spéculation et nécessite d'être confirmé expérimentalement. On note cependant que même pour le résultat expérimental qui supporte le plus l'interprétation de Mitchell *et al.*, notre mécanisme peut donner une interprétation cohérente.

5). D'après le mécanisme il est aussi possible d'observer une orientation des groupes mésogènes nulle même à des températures loin de T_{NI} . Cela peut se produire dans deux cas: soit les domaines cristallins liquides n'ont pas d'anisotropie de forme bien définie et on ne peut pas trouver d'axe le long duquel la longueur du domaine est plus élevée; soit les domaines ont un grand axe mais les directeurs à l'intérieur des domaines varient de façon aléatoire d'un domaine à l'autre. Dans le premier cas les domaines s'orientent de façon aléatoire sous l'effet du champ car ils n'ont pas d'anisotropie de forme; dans le deuxième cas, même si les domaines s'alignent dans le champ, comme les directeurs à l'intérieur des domaines sont orientés aléatoirement aucune orientation macroscopique des groupes mésogènes n'est observée. Ces deux situations peuvent se produire lorsque la température est celle d'une transition entre une

mésophase dans laquelle le directeur est parallèle au grand axe du domaine et une autre dans laquelle il est perpendiculaire. Ainsi par exemple à une température de transition entre une mésophase smectique A et une mésophase nématique dans laquelle les domaines ont la même forme que dans la figure 34a il est possible de mesurer une orientation des groupes mésogènes nulle après étirement. Brulet *et al.* (27) ont étiré leur polyméthacrylate à 67 °C et ont trouvé une orientation nulle des groupes mésogènes. Or cette température est précisément celle d'une transition entre une phase nématique dans laquelle les directeurs sont parallèles au grand axe des domaines et une phase dans laquelle ils sont perpendiculaires. Enfin, l'orientation nulle des groupes mésogènes du copolymère étudié par Mitchell *et al.* ayant 75 % d'unités monomériques contenant trois CH₂ dans l'espaceur dont on a parlé dans la section 1-3-1 peut correspondre aux cas où l'orientation des directeurs varie de façon aléatoire d'un domaine à l'autre. En effet, l'un des monomères favorise une orientation des directeurs parallèle au grand axe des domaines et l'autre une orientation perpendiculaire, selon le mécanisme l'orientation macroscopique après étirement peut donc être nulle.

6). Il est également possible, d'après le mécanisme proposé au début du chapitre, d'obtenir dans certains cas une orientation des groupes mésogènes très élevée alors que la chaîne principale a une orientation négligeable puisqu'il suffit que les domaines soient légèrement anisotropes pour qu'ils orientent fortement leur grand axe le long de la direction du champ. Dans ce cas-là on peut très bien observer une orientation des groupes mésogènes élevée dans l'une ou l'autre direction et une orientation très faible de la chaîne principale.

7). Inversement, le mécanisme explique pourquoi une orientation nulle des groupes mésogènes peut être obtenue alors que la chaîne principale est orientée quand la température est ou devient proche de T_{NI} . En effet, à ces températures, l'ordre cristallin liquide à l'intérieur des domaines est très faible et ainsi l'orientation mesurée est proche de zéro même si la chaîne principale est orientée.

8). Enfin, le mécanisme prévoit aussi que les groupes mésogènes d'un PCLCL aient des orientations après étirement qui varient avec la température. Il suffit pour cela que les mésophases des PCLCL aient des domaines de formes différentes quand la température varie.

Ce modèle décrivant le mécanisme d'orientation des différents groupements peut donc s'appliquer à tous les types de PCLCL. Il est par contre moins réaliste dans le cas des PCLCL réticulés car dans ces composés le champ agit aussi sur l'orientation des domaines par l'intermédiaire de la chaîne principale et le mécanisme d'alignement des groupes mésogènes est donc plus compliqué. Effectivement, Mitchell *et al.* (36) ont observé que lorsque leurs PCLCL réticulés sont étirés, l'orientation est nulle immédiatement après l'étirement et ne se développe que plusieurs minutes après lorsqu'on laisse l'échantillon sous tension. Ce résultat indique que l'orientation des groupes mésogènes observée dans ces composés n'est pas due à l'alignement direct des groupes mésogènes sous l'effet de la force mécanique mais plutôt à un effet dû aux chaînes étirées. Enfin le mécanisme que nous proposons prévoit aussi qu'un cristal liquide de faible masse peut lui aussi donner une orientation des groupes mésogènes sous l'effet d'une force d'extension s'il forme des domaines anisotropes. Cependant, en raison de la fluidité de ces composés, il serait nécessaire de les mélanger à un polymère pour mesurer l'orientation obtenue lors d'une telle expérience, ce qui complique l'interprétation des données. Dans la suite du chapitre vont être présentées les caractéristiques qui ont dicté le choix des PCLCL étudiés afin de déterminer la validité du modèle décrit ci dessus.

4-2 Etude expérimentale

Selon le nouveau mécanisme qu'on a décrit au début de ce chapitre, les caractéristiques des mésophases ont une importance prépondérante car ce sont les domaines qui réagissent directement au champ mécanique et s'orientent en fonction de leur anisotropie de forme tandis que le couplage entre la chaîne principale et le groupe mésogène a une importance secondaire. Il apparaît que de nombreuses observations expérimentales peuvent être expliquées par ce mécanisme modèle. Toutefois, afin d'évaluer son bien fondé et sa généralité, il nous apparaît

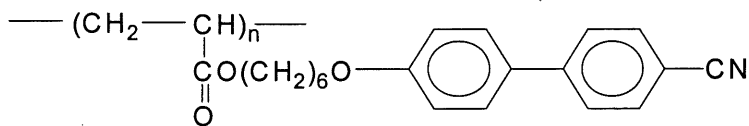
indispensable d'effectuer des expériences supplémentaires sur des composés modèles dans des conditions similaires. En effet on a déjà vu que les différents résultats de la littérature sont difficilement comparables entre eux. A l'aide de la technique expérimentale décrite au chapitre 2 permettant d'étirer un PCLCL coulé sur un film support sur une large gamme de températures, il a été possible d'étirer ces PCLCL à des températures où ils forment des mésophases différentes puis de mesurer le degré d'orientation des groupes mésogènes et de la chaîne principale par dichroïsme IR. Les raisons pour lesquelles nous avons choisi certains PCLCL modèles, leurs propriétés puis les résultats d'orientation correspondants sont présentés dans ce qui suit.

4-2-1 Caractéristiques des PCLCL utilisés

Nous avons étudié trois PCLCL différents. Certaines de leurs caractéristiques ont déjà été présentées dans le tableau 1 du chapitre 2. Pour mieux suivre ce qui suit nous rappelons simplement leur structure et leur transitions de phase.

1) BiPA6

BiPA6 a été le premier PCLCL étudié. On rappelle que ce composé a la formule suivante:



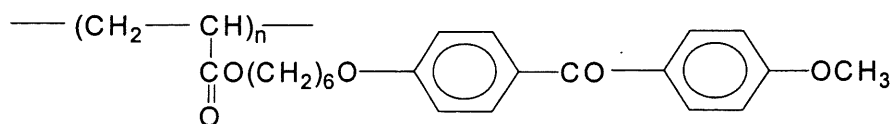
Il forme les phases suivantes: V 35°C N_r 80°C S_A 119°C N 129°C I. Ce PCLCL est donc comme composé modèle un système de choix. En effet, il possède l'avantage de former trois mésophases différentes lorsque la température varie. Lorsqu'on le refroidit de l'état isotrope on observe d'abord une transition nématique - isotrope suivie d'une transition nématique - smectique A à une température inférieure de dix degrés puis une transition entre la mésophase smectique A et une mésophase inhabituelle nématique réentrant à une température nettement

inférieure et enfin une transition vitreuse à une température légèrement supérieure à la température ambiante. Nous avons également choisi d'étudier BiPA6 car Noirez *et al.* (67) ont étudié la conformation de la chaîne principale dans toutes les mésophases de ce composé à l'aide de la technique de diffraction des neutrons. Les groupes mésogènes du PCLCL étaient orientés par un champ magnétique. Ils ont trouvé que la conformation de la chaîne principale est anisotrope. Dans la phase smectique A le rayon de giration de la chaîne est plus élevé dans une direction perpendiculaire à l'orientation des groupes mésogènes que dans une direction parallèle, en d'autres termes la chaîne a une conformation oblate. Les domaines smectiques ont donc la forme de la figure 33a. Effectivement, étant donné le faible degré de polymérisation (72) et la perturbation due à la chaîne principale, il est peu probable qu'il y ait un empilement régulier des couches smectiques qui formerait des domaines d'anisotropie différente et qui, de toute façon, donnerait des résultats de diffraction des neutrons différents de ceux observés. Le même résultat, bien que moins net, a été observé dans la phase nématique à haute température qui existe sur une zone de température très étroite, il y a donc des fluctuations smectiques A dans cette mésophase comme on s'y attend. Le résultat inverse a été observé pour la phase nématique réentrante, le rayon de giration de la chaîne est plus élevé dans une direction parallèle à l'orientation des groupes mésogènes, la conformation est prolata. On déduit de ces résultats que dans la phase nématique à hautes températures de ce composé les domaines sont anisotropes et auraient la forme décrite dans la figure 34b. Dans la phase nématique réentrante, la forme des domaines serait celle décrite dans la figure 34a. Ce polyacrylate forme donc des domaines de formes différentes lorsque la température varie. Ainsi, lorsque le PCLCL est placé dans un champ mécanique, le modèle décrit dans la section 4-1 prévoit qu'un étirement dans l'état nématique réentrant donnerait une orientation des groupes mésogènes parallèle à la direction de l'étirement et qu'au contraire l'étirement donnerait une orientation perpendiculaire dans l'état nématique à hautes températures et bien sur dans l'état smectique A. Le modèle prévoit également la possibilité d'une orientation des groupes mésogènes nulle à la température de transition nématique réentrant - smectique A puisque, lors du passage d'une de ces mésophases à l'autre, l'orientation du directeur par rapport au grand axe du domaine s'inverse,

ce qui correspond d'après le mécanisme à l'un des deux cas donnant une orientation des groupes mésogènes nulle.

2) P6BA-OCH₃

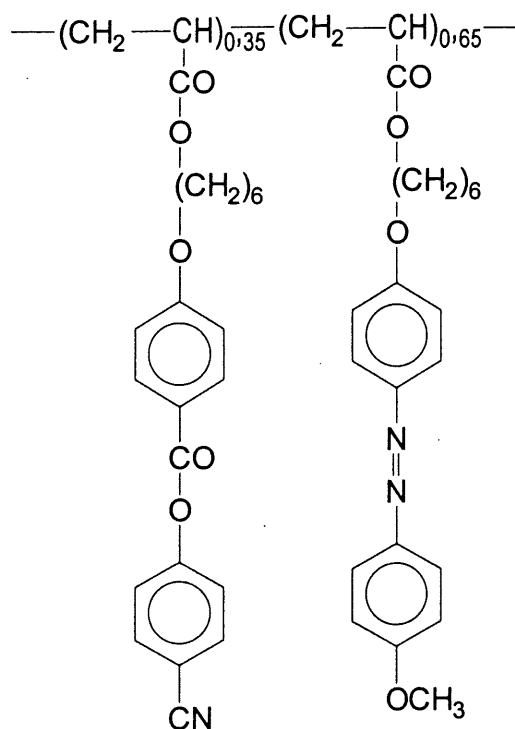
Deux autres PCLCL de type polyacrylate exhibant des mésophases variant avec la température ont été également utilisés pour cette étude. Le deuxième PCLCL, P6BA-OCH₃, a un benzoate de phényle comme groupe mésogène et un groupement méthoxy comme groupe terminal et a la formule suivante:



Ce composé est lui aussi intéressant à étudier car il forme les phases suivantes: V 25°C S_A 94°C N 119°C I. Refroidi de l'état isotrope, ce composé montre d'abord une transition nématique - isotrope puis une transition de phase nématique - smectique A et enfin une transition vitreuse. De plus, lors de la même étude que pour BiPA6 Noirez *et al.* ont observé que dans l'état smectique A le rayon de giration de la chaîne principale de ce composé est plus élevé dans une direction perpendiculaire à l'orientation des groupes mésogènes que dans une direction parallèle alors que dans l'état nématique ils observent l'inverse. Les domaines formés par ce PCLCL ont donc la forme de la figure 34b dans l'état smectique A et celle de la figure 34a dans l'état nématique. La phase nématique de P6BA-OCH₃ s'étend sur une zone de température beaucoup plus grande que celle de BiPA6 et est donc différente. Elle doit être similaire à la mésophase nématique réentrant et ses domaines doivent avoir la forme décrite par la figure 34a. Le modèle prévoit donc une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire dans l'état smectique A et parallèle dans l'état nématique, ainsi que la possibilité d'une orientation nulle à la température de transition smectique A - nématique pour les mêmes raisons que pour BiPA6 à la transition smectique A - nématique réentrant.

3) AZO-OCH₃

Le troisième PCLCL, AZO-OCH₃, est un copolymère statistique. L'un des monomères contient un benzoate de phényle comme groupe mésogène et un nitrile comme groupe terminal, l'autre monomère a un groupement azobenzène comme groupe mésogène et un méthoxy comme groupe terminal. La formule du composé est la suivante:



Il forme les phases suivantes: V 33°C S 83°C N 139°C I. Ce PCLCL forme lui aussi au dessus de sa température de transition vitreuse une phase smectique dont on ne connaît pas le type puis une phase nématique qui s'étend sur une zone très large de températures (56 degrés) et enfin une transition nématique - isotrope à 139 °C. Le modèle prévoit donc un comportement similaire à celui de P6BA-OCH₃. Cependant, la transition smectique - nématique semble être d'une autre nature que celle de P6BA-OCH₃ en raison de son enthalpie plus faible (0,15 au lieu de 2,7), ce qui rend ce composé lui aussi intéressant à étudier car sa phase nématique s'étend sur une large plage de températures, à la différence de BiPA6.

4-2-2 Résultats expérimentaux de l'alignement des différentes mésophases

4-2-2-1 BiPA6

La figure 36 montre les valeurs du paramètre d'ordre des groupes mésogènes et de la chaîne principale de BiPA6 obtenues lors d'étirements effectués à des températures allant de 55 à 140 °C. Comme on a vu au chapitre 2 chaque point est calculé en faisant la moyenne de plusieurs mesures et représente donc bien l'orientation macroscopique induite par l'étirement. Les étendues de températures des diverses mésophases sont indiquées sur la figure. On voit donc qu'on a étudié le comportement de BiPA6 sur toutes les étendues de températures de ses mésophases et même au delà, à l'exception des températures les plus faibles (moins de 20

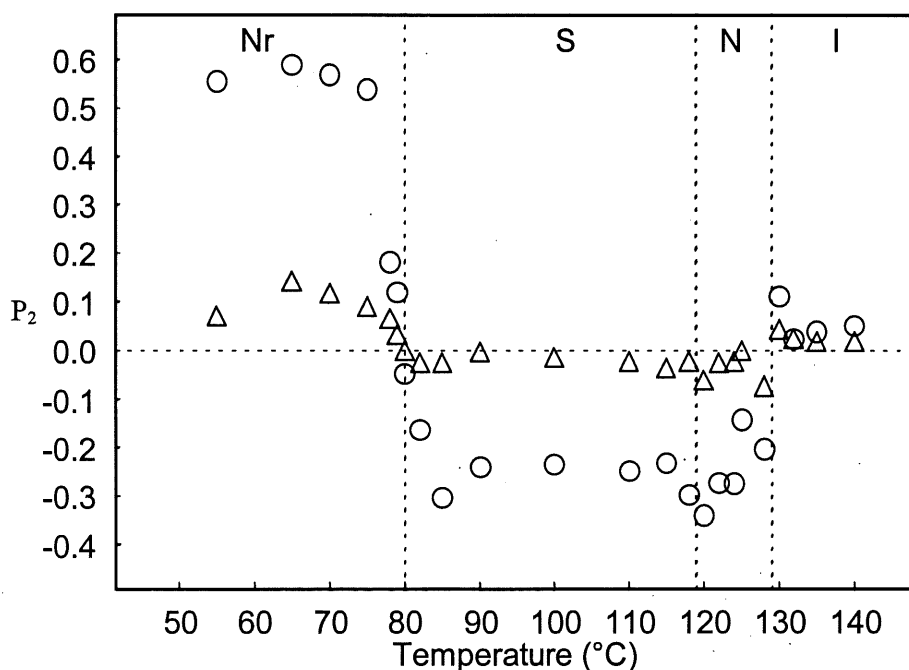


Figure 36. Paramètre d'ordre après étirement à différentes températures de BiPA6. Δ: chaîne principale, O: groupe mésogène. Les transitions entre les différentes mésophases sont indiquées par les lignes pointillées.

degrés au dessus de T_g). De toute façon, il est inutile de mesurer l'orientation après étirement à

ces températures faibles puisqu'on voit que $P_{2, \text{més}}o$ ne varie presque plus quand T est inférieur à 70°C . L'examen des résultats montre que l'orientation obtenue est fortement dépendante du type de mésophase comme le prévoit le modèle décrit plus haut. Quand BiPA6 est étiré dans l'état smectique $P_{2, \text{més}}o$ est négatif, ce qui correspond à une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire, et vaut environ -0,3. Les couches smectiques alignent leur grand axe, et donc leur plan, parallèlement à la direction du champ et les groupes mésogènes s'orientent par conséquent perpendiculairement à celui ci. Les résultats pour cette mésophase sont donc en plein accord avec le modèle. La valeur de $P_{2, \text{més}}o$ correspond au même degré d'orientation que quand $P_{2, \text{més}}o$ est positif et vaut 0,6; cela montre que l'alignement des couches est parfait. La valeur maximale en valeur absolue de -0,5 n'est pas atteinte à cause de l'empilement imparfait des groupes mésogènes à l'intérieur des couches smectiques.

Dans la phase nématique à haute température on retrouve une orientation perpendiculaire des groupes mésogènes qui décroît cependant en valeur absolue quand T augmente. Cela est conforme avec les fluctuations smectiques A observées par Noirez *et al.* qui confèrent aux domaines la forme de la figure 34b, ce qui donne un $P_{2, \text{més}}o$ négatif. Ces fluctuations sont cependant de moins en moins nombreuses quand la température augmente, ce qui fait qu'il y a de plus en plus de domaines nématiques standards ayant leur grand axe parallèle au directeur et donnant un $P_{2, \text{més}}o$ positif. A $T = 130^{\circ}\text{C}$ on observe même que $P_{2, \text{més}}o$ est légèrement positif au lieu d'être nul. Une interprétation possible est que lors du refroidissement le film support reste étiré et provoque peut-être une orientation de la zone du film de PCLCL près de l'interface avec le film support.

Les résultats de diffraction des neutrons dont on a discuté ci dessus suggèrent que, dans l'état nématique réentrant, les domaines de BiPA6 sont différents de ceux de la phase nématique à haute température et ont leur grand axe parallèle au directeur. Après étirement, on mesure un $P_{2, \text{més}}o$ positif, ce qui signifie que l'orientation des groupes mésogènes induite par le champ est parallèle à sa direction. Conformément au modèle, les domaines alignent leur grand axe parallèlement au champ et comme dans cette phase cet axe est parallèle au directeur local on

obtient une orientation macroscopique des groupes mésogènes parallèle. En faisant le même raisonnement que précédemment on en déduit que l'alignement des domaines est parfait puisque $P_{2, \text{més}} \text{ vaut } 0,6$. On remarque que la dispersion des valeurs est faible, ce qui vient du fait que le taux d'étirement est suffisamment élevé pour que P_2 ait atteint un plateau.

Selon le modèle $P_{2, \text{més}}$ change de signe lorsque l'orientation des groupes mésogènes par rapport au grand axe du domaine s'inverse. Il est possible qu'au cours d'une transition de phase correspondant à cette inversion dans des conditions particulières il y ait dans tout l'échantillon une orientation aléatoire des directeurs relativement aux grand axes des domaines. Comme on a vu plus haut, dans ces conditions le modèle prévoit que $P_{2, \text{més}} = 0$. Les mésophases nématiques réentrant et smectique A de BiPA6 correspondent exactement à cette situation. Effectivement on observe une inversion brusque de $P_{2, \text{més}}$ lors de la transition entre ces deux mésophases, qui est une transition de phase rapide, ainsi qu'un $P_{2, \text{més}}$ nul à la température de transition.

On a vu que le modèle est basé sur le fait que les groupes mésogènes s'orientent de façon coopérative. Or, dans l'état isotrope l'agitation thermique supprime totalement ce phénomène et l'orientation doit être beaucoup plus faible. Effectivement, on ne détecte qu'une orientation très faible au dessus de 135 °C. Enfin on note que l'orientation de la chaîne principale est toujours très faible et du même signe que celle du groupe mésogène, elle est donc perpendiculaire dans l'état smectique, ce qui ne peut être expliqué par la théorie de Mitchell *et al.* Par contre notre modèle ne prévoit que l'alignement des domaines du PCLCL, par conséquent il est très possible que si les chaînes sont confinées à l'intérieur de ceux-ci elles n'aient qu'une orientation très faible, qui peut être négative.

4-2-2-2 P6BA-OCH₃

La figure 37 montre les variations de P_2 des groupes mésogènes et de la chaîne principale de P6BA-OCH₃ après étirement sur toutes les étendues de température de ses mésophases à

l'exception des températures moins de 35 degrés au dessus de T_g , mais là non plus les valeurs de P_2 ne varient plus beaucoup à ces températures. La figure 37 montre aussi les valeurs de P_2

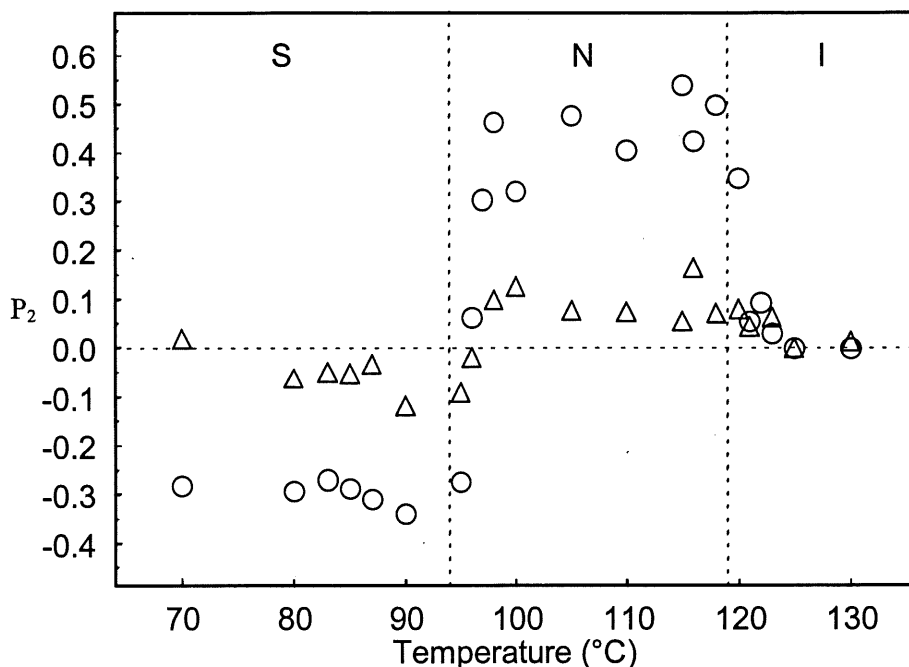


Figure 37. Paramètre d'ordre après étirement à différentes températures de P6BA-OCH₃. Δ : chaîne principale, O : groupe mésogène. Les transition entre les différentes mésophases sont indiquées par les lignes pointillées.

à des températures supérieures à T_{NI} . Comme pour BiPA6 on observe une orientation perpendiculaire des groupes mésogènes quand on étire dans l'état smectique, $P_{2, \text{més}}_2$ ayant la même valeur d'environ -0,3, valeur identique à celle de BiPA6. Là aussi, cela correspond à un alignement parfait des couches smectiques. Dans l'état nématique, l'orientation est cette fois-ci toujours parallèle, ce qui indique qu'il n'y a pas de fluctuations smectiques pour ce composé. $P_{2, \text{més}}_2$ fluctue autour de 0,5. La dispersion des valeurs est plus élevée que pour BiPA6. Etant donné que cette mésophase est sans doute nématique standard on observe la aussi une inversion du signe de $P_{2, \text{més}}_2$ lors de la transition nématique - smectique A et une valeur nulle à cette transition. On retrouve le même phénomène d'une valeur non nulle et positive de $P_{2, \text{més}}_2$ quelques degrés au dessus de T_{NI} . L'orientation devient ensuite nulle quand la température est

plus élevée. La chaîne principale a comme précédemment une orientation très faible du même signe que $P_{2, \text{mésos}}$.

4-2-2-3 AZO-OCH₃

La figure 38 montre l'évolution des P_2 dans le cas de AZO-OCH₃ sur une gamme de température du même ordre que précédemment. Les mêmes remarques que pour P6BA-OCH₃ peuvent être faites aux exceptions suivantes. On retrouve encore une fois que dans l'état smectique $P_{2, \text{mésos}}$ a une valeur élevée d'environ -0,3 mais cette fois ci la chaîne principale a une orientation très légèrement positive. Ensuite à la différence de P6BA-OCH₃ dans la phase nématique le paramètre d'ordre des groupes mésogènes est d'abord négatif, puis nul et ensuite augmente graduellement avec T pour atteindre 0,5 et aux plus hautes températures il augmente

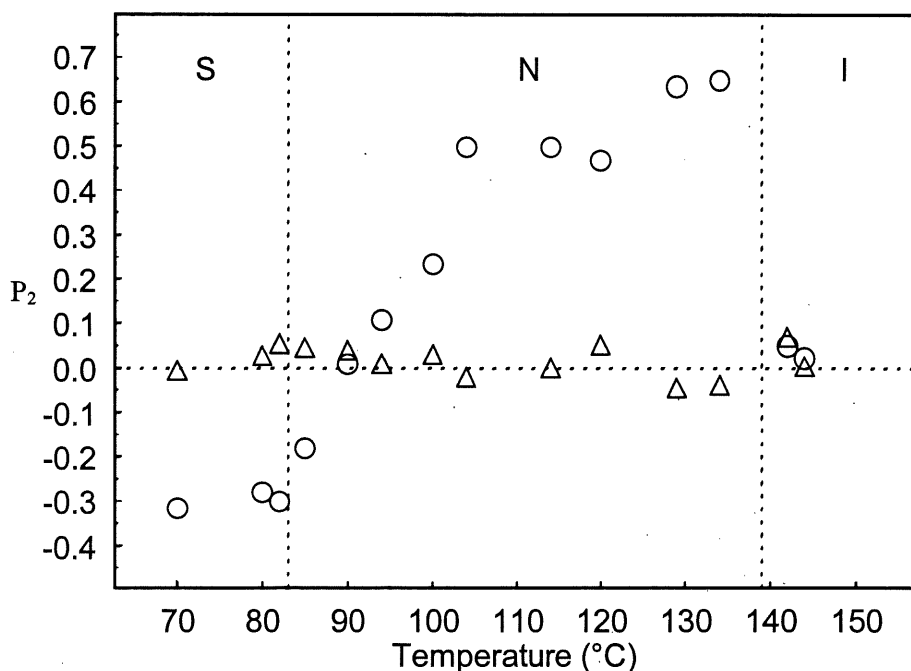


Figure 38. Paramètre d'ordre après étirement à différentes températures de AZO-OCH₃. Δ : chaîne principale, O: groupe mésogène Les transition entre les différentes mésophases sont indiquées par les lignes pointillées.

encore jusqu'à la valeur de 0,65 tandis que $P_{2, \text{chaîne}}$ varie autour de 0. Ce résultat indique qu'il y a dans ce composé un effet très important du aux fluctuations smectiques A qui continue jusqu'à des températures de 40 degrés supérieures à T_{SN} . Nous discuterons plus en détail de tous ces phénomènes dans la discussion.

4-2-3 Effet mécanique et effet de surface

Afin de vérifier que l'orientation obtenue dans les échantillons est bien due à un alignement des mésophases cristallines liquides sous l'effet du champ mécanique et non à un quelconque effet de surface, une autre série d'étirement a été réalisée dans le but d'éliminer sans doute possible la contribution des effets de surface à l'orientation mesurée. Pour cela nous avons utilisé la méthode qui va être décrite dans la suite du paragraphe. Cette méthode consiste à induire une orientation dans les mêmes films de PCLCL que d'habitude à l'aide d'un effet de surface, à mesurer $P_{2, \text{més0}}$ avant de procéder à l'étirement et à mesurer ensuite $P_{2, \text{més0}}$ du même échantillon après l'étirement. Si l'orientation mesurée après étirement a une direction inverse de celle mesurée avant l'étirement cela prouve bien que l'orientation mesurée dans les trois courbes précédentes est due à l'alignement des mésophases sous l'effet du champ mécanique et non à un effet de surface. Cette orientation par effet de surface peut être obtenue si on frotte la surface du film support de PVA habituel avec du papier sablé. De cette façon on introduit des microrainures dans la surface du PVA et un alignement de certains segments de ses chaînes qui vont induire une orientation dans le film de PCLCL parallèlement à la direction du frottement. Il suffit ensuite de couler un film de PCLCL de même épaisseur qu'à la section 4-2-2 sur de tels supports de PVA, de sécher les échantillons, de faire le traitement dans l'état isotrope en utilisant la procédure habituelle puis de les traiter 20 minutes à une température entre T_g et T_{NI} avant de les tremper pour obtenir des films dont les groupes mésogènes sont orientés dans la direction du frottement. Les étirements sont ensuite réalisés aux mêmes températures que celles du traitement de 20 minutes en utilisant la procédure habituelle. Pour cette expérience 2 types d'étirements ont été réalisés: un au cours duquel la direction de

l'étirement est parallèle à celle du frottement et l'autre pour lequel la direction de l'étirement est perpendiculaire à celle du frottement.

La figure 39 montre les valeurs de $P_{2, \text{més0}}$, calculées de la façon habituelle en prenant la direction de l'étirement comme direction de référence, obtenues après induction de l'orientation par l'effet de surface dans les échantillons de BiPA6 aux différentes températures et après étirement aux mêmes températures parallèlement à la direction du frottement. Après l'induction de l'orientation par l'effet de surface $P_{2, \text{més0}}$ est d'environ 0,2 en dessous de 100°C puis augmente aux hautes températures et devient bien sur nul au dessus de T_{NI} . La dispersion des données est due aux légères différences d'épaisseur entre les films de PCLCL qui ont une influence certaine sur le résultat. On a donc bien une orientation par effet de surface parallèle à la direction du frottement pour toutes les mésophases, donc parallèle à la direction de l'étirement qui va être fait ensuite, indiquée par une valeur de $P_{2, \text{més0}}$ positive. Par contre à 55°C, donc dans l'état nématique réentrant, on note après étirement une très forte augmentation de $P_{2, \text{més0}}$. Cette augmentation est très probablement due à l'alignement des mésophases qui dans cet état donne une orientation parallèle à l'étirement. Dans l'état smectique et nématique à haute température on observe tout simplement une inversion du signe de $P_{2, \text{més0}}$ après étirement. Ceci n'est possible que si l'orientation observée après l'étirement provient de l'alignement des domaines sous l'effet de la force d'extension qui donne un $P_{2, \text{més0}}$ négatif. En effet s'il n'y avait pas ce phénomène d'alignement par la force les effets de surface ne feraient qu'augmenter le degré d'orientation des groupes mésogènes parallèlement à la direction du frottement lors des expériences d'étirement.

La figure 40 montre les valeurs de $P_{2, \text{més0}}$ après induction de l'orientation par l'effet de surface dans les échantillons de BiPA6 et après étirement perpendiculairement à la direction du frottement. La aussi on prend la direction de l'étirement comme direction de référence. On note que $P_{2, \text{més0}}$ après induction de l'orientation par l'effet de surface fluctue autour d'une valeur de -0,1 puis comme précédemment augmente en valeur absolue quand T atteint 100 °C et devient

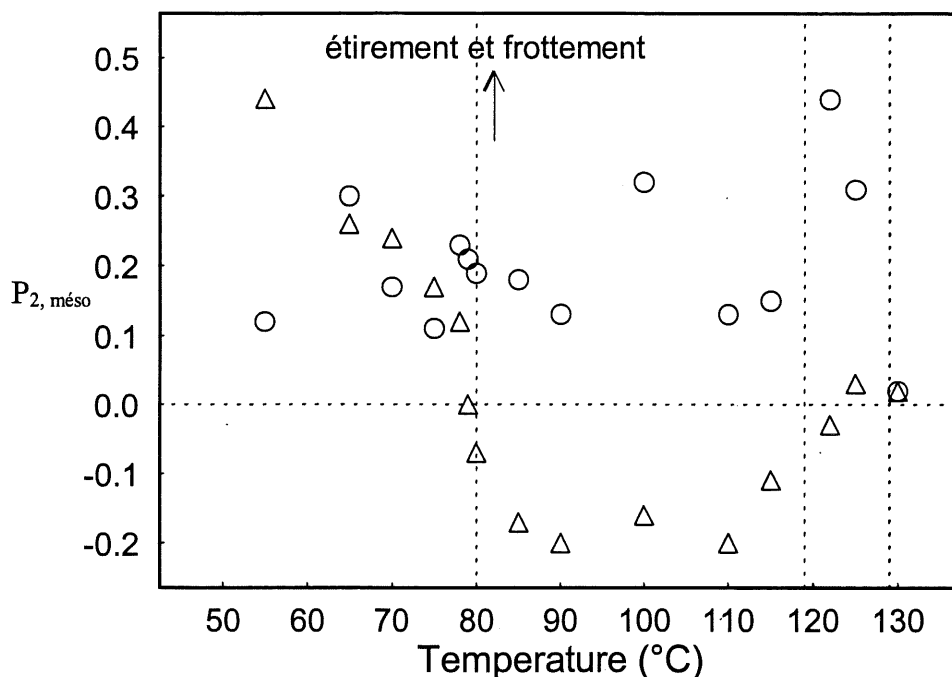


Figure 39. $P_{2, \text{m\u00e9so}}$ de BiPA6 sur PVA frott\u00e9 en fonction de la temp\u00e9rature. O: apr\u00e8s induction de l'orientation par l'effet de surface, Δ : apr\u00e8s \u00e9tirement le long de la direction du frottement \u00e0 la m\u00eame temp\u00e9rature.

nul au dessus de T_{NI} . La aussi il y a un effet de surface qui donne une orientation des groupes m\u00e9sog\u00e8nes parall\u00e8le \u00e0 la direction du frottement et donc perpendiculaire \u00e0 la direction de l'\u00e9tirement, ce qui donne un $P_{2, \text{m\u00e9so}}$ n\u00e9gatif. Il y a \u00e9galement un ph\u00e9nom\u00e8ne d'inversion du signe de $P_{2, \text{m\u00e9so}}$ apr\u00e8s \u00e9tirement, cette fois ci dans l'\u00e9tat n\u00e9matique r\u00e9entrant. L\u00e0 encore cette inversion ne peut \u00eatre due qu'\u00e0 l'alignement des domaines lors de l'\u00e9tirement qui donne une orientation parall\u00e8le et non \u00e0 un effet de surface. On note aussi que $P_{2, \text{m\u00e9so}}$ augmente en valeur absolue apr\u00e8s \u00e9tirement dans la phase smectique, ce qui est probablement du aussi \u00e0 l'alignement des m\u00e9sophases dans le champ. Dans la phase n\u00e9matique $P_{2, \text{m\u00e9so}}$ diminue progressivement en valeur absolue en raison de la diminution des fluctuations smectiques, ph\u00e9nom\u00e8ne tendant \u00e0 donner un $P_{2, \text{m\u00e9so}}$ apr\u00e8s \u00e9tirement de moins en moins n\u00e9gatif.

La figure 41 montre les valeurs de $P_{2, \text{m\u00e9so}}$ apr\u00e8s induction de l'orientation par l'effet de surface dans les \u00e9chantillons de P6BA-OCH₃ aux diff\u00e9rentes temp\u00e9ratures et apr\u00e8s \u00e9tirement aux

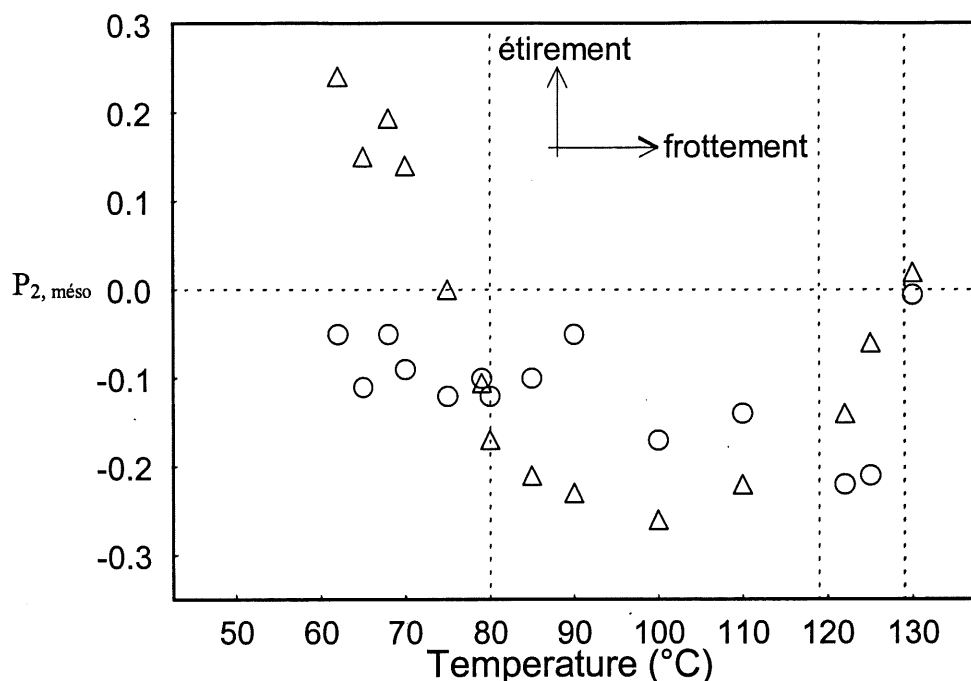


Figure 40. $P_{2, \text{méso}}$ de BiPA6 sur PVA frotté en fonction de la température. O: après induction de l'orientation par l'effet de surface, Δ: après étirement perpendiculairement à la direction du frottement à la même température.

mêmes températures parallèlement à la direction du frottement. Comme pour BiPA6 on observe une orientation des groupes mésogènes après l'induction de l'orientation par l'effet de surface parallèle à la direction du frottement et donc à celle de l'étirement qui devient nulle au dessus de T_{NI} . Après étirement dans l'état smectique on note une inversion du signe de $P_{2, \text{méso}}$ qui la aussi ne peut être due qu'à l'alignement des mésophases dans le champ et non à un effet de surface.

La figure 42 montre les valeurs de $P_{2, \text{méso}}$ après l'induction de l'orientation par l'effet de surface dans les échantillons de P6BA-OCH₃ aux différentes températures et après étirement aux mêmes températures perpendiculairement à la direction du frottement. On note encore une fois une orientation des groupes mésogènes après l'induction de l'orientation par l'effet de surface parallèle à la direction du frottement et donc perpendiculaire à celle de l'étirement et devenant nulle au dessus de T_{NI} . On note qu'après étirement dans l'état nématique le signe de $P_{2, \text{méso}}$ n'est

pas inversé mais simplement que $P_{2, \text{mésos}}$ s'annule, mais la aussi ceci ne peut être du qu'à l'alignement des domaines le long de la force mécanique.

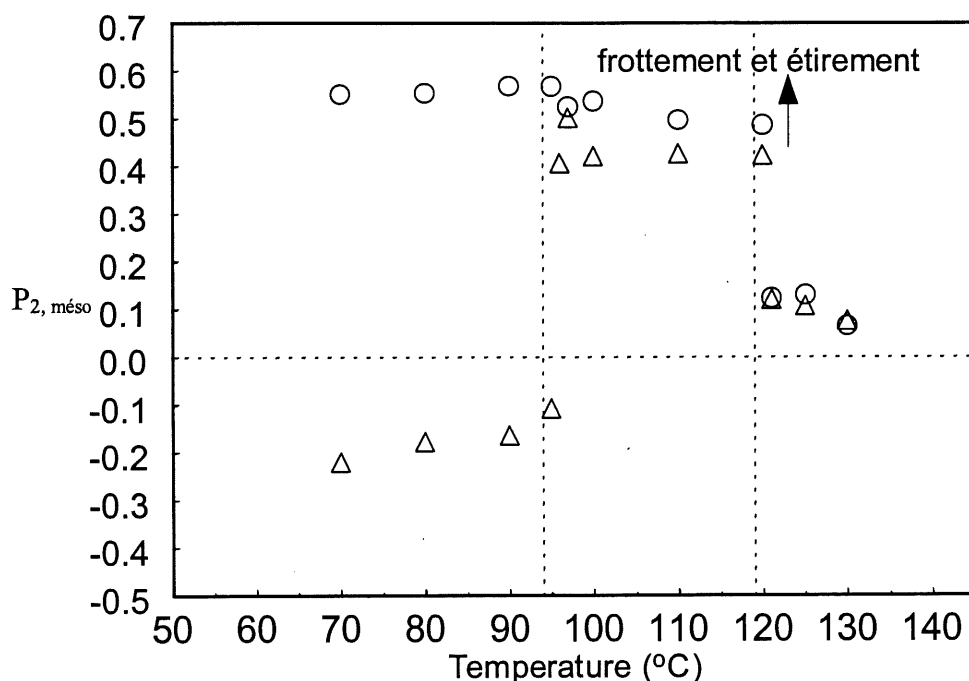


Figure 41. $P_{2, \text{mésos}}$ de P6BA-OCH₃ sur PVA frotté en fonction de la température. O: après induction de l'orientation par l'effet de surface, Δ: après étirement le long de la direction du frottement à la même température.

Afin d'avoir une vue plus approfondie de tous les phénomènes impliqués lors de ces expériences d'étirement il serait intéressant d'étudier plus en détail le comportement du PCLCL près de l'interface avec le film support, bien que les résultats précédents montrent sans ambiguïté que l'orientation obtenue par étirement est due à l'alignement des mésophases dans le champ mécanique et non à un effet de surface quelconque. Cette étude est intéressante car une forte interaction entre le film de PCLCL et PVA est nécessaire pour provoquer une orientation. Sans cette interaction il n'est pas possible d'étirer un film de PCLCL par cette méthode. Il est donc probable que la mésophase à proximité de l'interface est perturbée ou au moins réagit différemment au champ. L'idée que nous avons eu pour pouvoir réaliser cette étude est d'effectuer les mesures sur des films minces. En effet les spectres IR polarisés

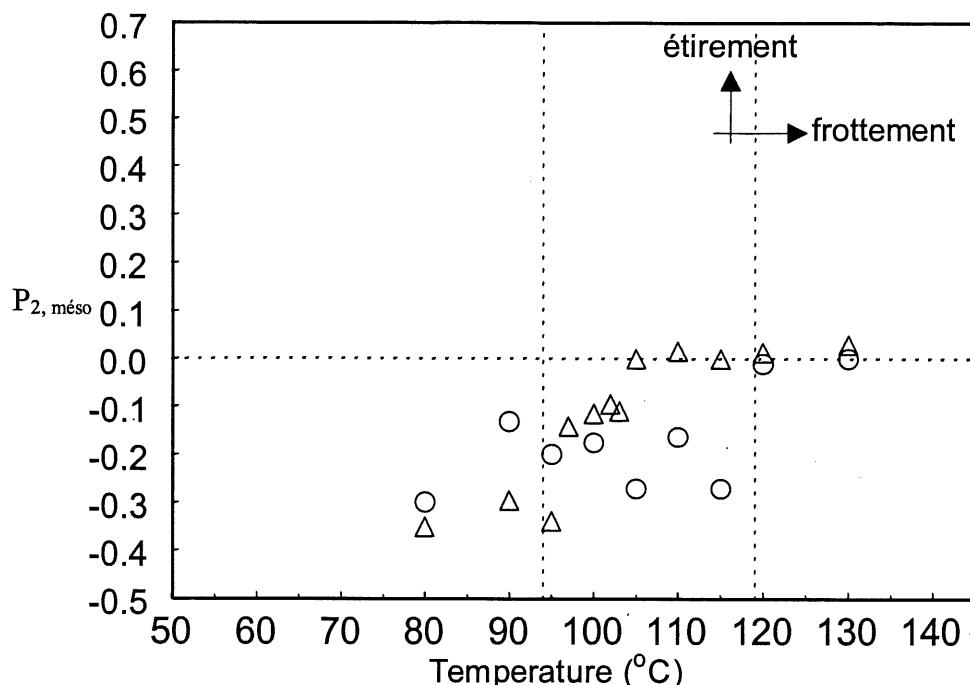


Figure 42. $P_{2, \text{més}}$ de P6BA-OCH₃ sur PVA frotté en fonction de la température. O: après induction de l'orientation par l'effet de surface, Δ : après étirement perpendiculairement à la direction du frottement à la même température.

mesurent les absorbances des bandes en transmission et donc mesurent celles-ci sur toute l'épaisseur du film. Toute la partie éloignée de l'interface avec le support contribue donc très majoritairement aux absorbances parallèles et perpendiculaires mesurées. Dans un échantillon standard il est donc impossible avec cette technique de mesurer les absorbances parallèles et perpendiculaires, et donc les paramètres d'ordre, des zones près de l'interface. Inversement, plus le film est mince plus les absorbances mesurées représentent les absorbances de la zone interfaciale du PCLCL.

Avant de faire ces études, qui seront uniquement consacrées à BiPA6 pour ne pas passer trop de temps, il est nécessaire d'avoir une idée de l'épaisseur des films de PCLCL. Or, il est très difficile de mesurer cette épaisseur dans les échantillons standard à cause du film support polymérique qui n'est ni parfaitement homogène ni parfaitement plan. Nous avons donc utilisé une méthode alternative consistant à couler des solutions similaires à celles ayant servi à

synthétiser les films de PCLCL standard sur une fenêtre rectangulaire de KBr polie miroir dont on a soigneusement mesuré l'épaisseur au préalable en faisant la moyenne de plusieurs mesures effectuées à l'aide d'un micromètre Digitrix Mark II. Il suffit ensuite de calculer l'absorbance de la bande d'élongation du CN de ces échantillons puis de mesurer leur épaisseur de la même manière que précédemment pour avoir une relation entre l'absorbance à 2230 cm^{-1} et l'épaisseur du film de BiPA6. Les variations de cette épaisseur en fonction de l'absorbance sont reproduites dans la figure 43. Afin de minimiser les importantes erreurs de mesure les spectres ont été enregistrés en accumulant au moins 200 scans et un gros diaphragme a été utilisé. On voit que la relation est approximativement linéaire et suit donc la loi de Beer: $A = abc$, ou A est l'absorbance, a est l'absorptivité de la bande, b est l'épaisseur du film de BiPA6 et c la concentration du groupement vibrant dans l'échantillon. Or dans toutes ces mesures a et c sont constants et A est donc proportionnelle à l'épaisseur du film. La droite tracée sur le graphe représente l'épaisseur calculée avec le coefficient fourni par une régression linéaire sur les données. On voit que l'adéquation entre la courbe expérimentale et la droite donnée par la régression est raisonnable malgré que l'erreur expérimentale soit non négligeable car les échantillons ont été séchés sous vide à température ambiante et n'ont pas été traités dans l'état isotrope. En effet, des traitements dans l'état isotrope provoquent des déformations du support de KBr de $30 \times 15 \times 4\text{ mm}$ qui sont de l'ordre de l'épaisseur du film de BiPA6. Il se peut donc que, malgré que la courbe de la figure 43 ait une allure linéaire, il y ait dans les valeurs d'épaisseur données par cette figure un erreur systématique importante. Grâce à la courbe de la figure 43 on peut néanmoins désormais avoir une idée de l'épaisseur des films de BiPA6 dans tous nos échantillons.

Pour réaliser ces études du comportement de la zone interfaciale des films de BiPA6 d'épaisseur environ 6 fois moindre que ceux étudiés précédemment, c'est-à-dire ayant une absorbance à 2230 cm^{-1} d'environ 0,05 et donc selon la figure 43 une épaisseur légèrement inférieure à 2 microns, ont été préparés selon la méthode standard, puis étirés aux mêmes températures que celles de la figure 36. Les valeurs de P_2 calculées de la façon habituelle sont regroupées sur la figure 44.

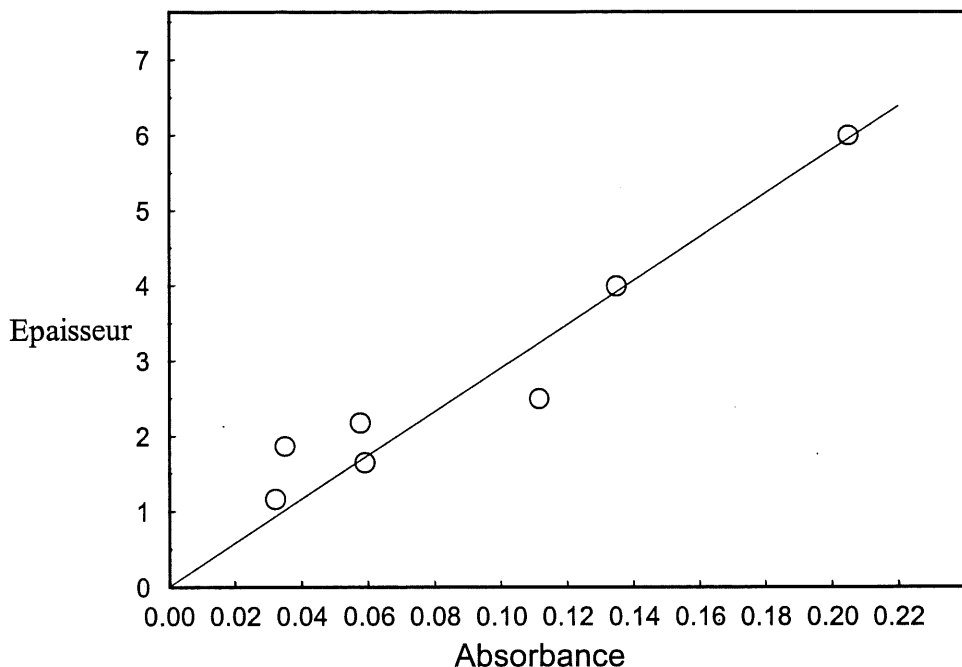


Figure 43. Épaisseur en microns de films minces de BiPA6 en fonction de leur absorbance à 2230 cm^{-1} .

Comme pour les films de la figure 36 on observe un $P_{2, \text{més0}}$ négatif dans l'état smectique et positif dans l'état nématique réentrant ainsi que des transitions nématique réentrant - smectique A et smectique A - nématique claires. Cependant, il apparaît des différences notables avec la courbe de la figure 36, la plus évidente étant bien sur le comportement dans l'état nématique à haute température. On observe en effet une très forte orientation des groupes mésogènes parallèle alors que pour les films de la figure 36 qui ont une absorbance de 0,3, soit une épaisseur d'environ dix microns, cette orientation est négative à ces températures. L'effet de l'interface avec PVA apparaît ici clairement qui provoque une orientation des groupes mésogènes parallèle à la direction d'étirement. La phase smectique A réagit elle aussi un peu différemment puisque $P_{2, \text{més0}}$ devient nul dès que T atteint 116 °C alors que pour les films épais $P_{2, \text{més0}}$ vaut -0,30 à la même température. On retrouve la aussi le même effet de l'interface tendant à donner un $P_{2, \text{més0}}$ positif. De plus $P_{2, \text{més0}} = 0,22$ à 140 °C, ce qui indique là aussi un effet de l'interface puisque dans les films standard $P_{2, \text{més0}}$ est nul à cette température. Cet effet

est induit lors du refroidissement par la surface de PVA étiré car il est le même pour toutes les températures au dessus de T_{NI} . Enfin on observe également une orientation parallèle

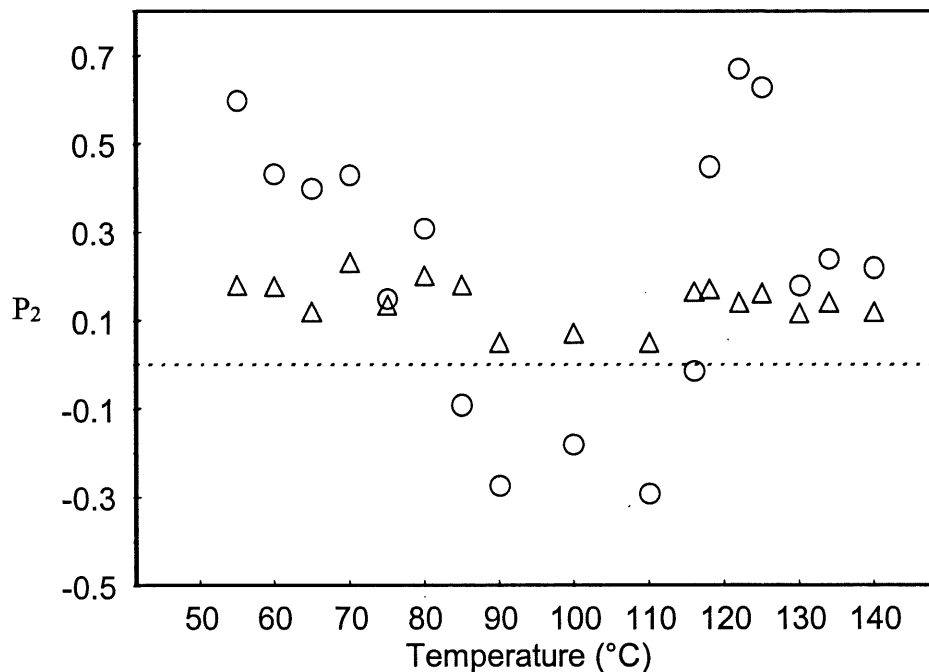


Figure 44. Paramètre d'ordre des composants de films de BiPA6 d'absorbance 0.05 à 2230 cm^{-1} après étirement à différentes températures. Δ: chaîne principale, O: groupe mésogène.

relativement élevée de la chaîne principale pour toutes les mésophases, à la différence de la courbe de la figure 36. Les valeurs de $P_{2, \text{chaîne}}$ sont de plus supérieures. Il est probable que dans les films standard tous ces effets de l'interface sont les mêmes mais on a déjà vu que les paramètres d'ordre mesurés sont une moyenne sur tout l'épaisseur du film de PCLCL et reflètent principalement l'orientation des zones éloignées de l'interface.

Les films minces ont donc permis de mettre en évidence certains effets de l'interface. Cependant, l'alignement des couches smectiques parallèlement au champ donnant un $P_{2, \text{mésogène}}$ négatif est encore clair. Nous soupçonnons toutefois que l'alignement dans l'état smectique est lui aussi modifié près de la surface de PVA. Afin de confirmer ces soupçons, quelques films d'épaisseur encore au moins 2 fois plus faible que ceux étudiés ci dessus ont été préparés puis étirés à la température de 100 °C , soit au milieu de la zone de température de la phase

smectique afin d'être sûr d'avoir des résultats représentatifs. Les résultats correspondants sont regroupés dans la figure 45 qui montre l'évolution de P_2 en fonction du terme $(A_{\parallel}^{\text{CN}} + 2A_{\perp}^{\text{CN}})/3$. En effet on a vu que la valeur de l'épaisseur correspondant à une absorbance totale donnée qui est fournie par la courbe de la figure 43 peut être entachée d'une erreur systématique importante. Or pour tracer une courbe représentative, il est nécessaire d'utiliser des unités exactes, ce qui nous oblige à utiliser le terme $(A_{\parallel}^{\text{CN}} + 2A_{\perp}^{\text{CN}})/3$ comme unité d'épaisseur. De plus les variations de cette épaisseur dans la figure 45 sont très faibles. Les spectres IR ont été enregistrés en accumulant de 200 à 1000 scans. On voit que pour une absorbance de 0,05 l'orientation est perpendiculaire comme pour les films de la figure 44 mais que $P_{2, \text{mésos}}$ a déjà commencé à décroître en valeur absolue. L'orientation change même de signe quand l'absorbance totale devient inférieure à 0,025, soit une épaisseur légèrement inférieure à un micron pour devenir fortement positive lorsque l'absorbance totale est inférieure à 0,01. Cette courbe indique que l'orientation des groupes mésogènes est toujours parallèle près de l'interface quelle que soit le type de mésophase et explique les valeurs de $P_{2, \text{mésos}}$ positives

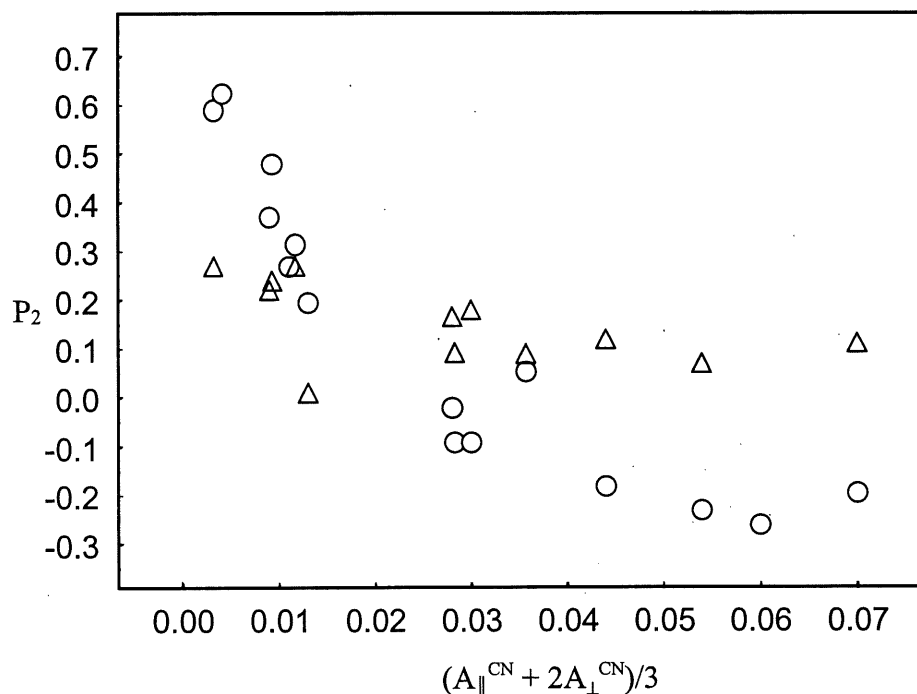


Figure 45. Paramètre d'ordre de films minces de BiPA6 étirés à 100 °C en fonction de leur absorbance totale. Δ: chaîne principale, O: groupe mésogène.

obtenues pour les films d'absorbance 0,05 étirés dans l'état nématique à haute température. L'inversion de l'orientation a lieu lorsque l'épaisseur du film devient inférieure à un micron, ce qui est du même ordre de grandeur que la dimension des domaines cristallins liquides. Près de l'interface les interactions avec le PVA, composé très polaire, sont telles que la mésophase dans cette zone est très perturbée et il se peut même que sa structure soit différente de celle du composé en masse. Le mécanisme d'alignement des couches ne s'applique plus et il est même possible que les couches smectiques n'existent plus. Enfin il faut signaler que l'orientation de la chaîne principale reste parallèle aussi bien avant qu'après l'inversion de l'orientation des groupes mésogènes et devient même importante dans les films les plus minces, ce qui confirme la différence de comportement des films minces.

4-3 Discussion

On a vu que le mécanisme proposé au début de ce chapitre se différencie de ce qu'on supposait auparavant par l'idée que les domaines cristallins liquides constitués des groupes mésogènes réagissent au champ mécanique comme des entités propres en raison de la coopérativité existant entre les groupes mésogènes. Les domaines cristallins liquides qui ont une forme quelconque mais anisotrope réagissent au champ mécanique en alignant leur grand axe parallèlement à la direction du champ lors de l'étirement. Par conséquent l'orientation des groupes mésogènes mesurée par le dichroïsme IR, dont notamment la direction par rapport au grand axe du domaine est bien déterminée, ne fait que refléter l'alignement des domaines dans le champ. De plus dans le cas où il y a une ou des transitions entre mésophases lors de la trempe qui suit l'étirement, nous avons bien vérifié que l'orientation mesurée à l'ambiante, et surtout sa direction, était bien l'orientation induite par l'étirement aux différentes températures. Cela a été possible grâce à des mesures de dichroïsme IR réalisées juste après l'étirement en laissant l'échantillon sous tension à la même température.

Les expériences réalisées sur les trois PCLCL 'modèles' supportent bien le mécanisme que nous proposons. L'idée de base du mécanisme repose sur le fait que les domaines ont une

forme anisotrope. Jusqu'à présent il n'existe pas de technique expérimentale permettant de mesurer directement la forme de ces domaines dans les différentes mésophases. Il n'est donc pas possible de prouver directement que leur forme est anisotrope. Il est en tout cas bien accepté que les PCLCL ont la structure polydomaine décrite au chapitre 1. Dans cette structure les domaines ont des directeurs orientés dans des directions différentes de ceux des domaines voisins. Les murs à l'interface entre les domaines sont des zones dans lesquelles l'orientation des groupes mésogènes change de direction de façon plus ou moins graduelle. Il n'y a aucune raison pour que dans les PCLCL les domaines aient une forme isotrope, cubique ou sphérique. Les domaines pourraient donc avoir un grand axe. On a déjà vu que nos résultats expérimentaux sont en accord avec le mécanisme que nous proposons et l'analyse détaillée que nous allons en faire dans ce qui suit va le confirmer.

4-3-1 Alignement des mésophases smectiques

Il est bien évident que dans les mésophases smectiques il y a une anisotropie de forme étant donné l'arrangement des groupes mésogènes en couches. Dans l'état smectique BiPA6 a une structure en bicouches partiellement interpénétrées de 34 Å d'épaisseur tandis que P6BA-OCH₃ forme une phase smectique A ayant des monocouches de 25 Å d'épaisseur (67) et AZO-OCH₃ n'a pas fait l'objet d'étude permettant de connaître la structure de ses couches smectiques. Dans tous les cas le grand axe de la couche est très probablement perpendiculaire au directeur local des groupes mésogènes dans les trois PCLCL. Quand les couches smectiques alignent leur grand axe parallèlement à la direction de l'étirement les groupements mésogènes se retrouvent par conséquent orientés perpendiculairement à cette direction. Dans l'état smectique un étirement provoque donc une orientation macroscopique des groupes mésogènes perpendiculaire à la direction de l'étirement pour les trois PCLCL étudiés et un P_2 ,
mésoméso négatif. C'est bien le résultat qui est montré par les courbes des figures 36, 37 et 38 du début du chapitre.

4-3-2 Alignement des mésophases nématiques

Dans l'état nématique plusieurs situations peuvent se présenter. Dans le cas de la mésophase nématique à haute température de BiPA6, on observe un $P_{2, \text{ méso}}$ négatif tandis que dans sa mésophase nématique réentrante on observe un $P_{2, \text{ méso}}$ positif, comme pour les mésophases nématiques de P6BA-OCH₃ et AZO-OCH₃. Selon le mécanisme l'orientation des groupes mésogènes parallèle provient de l'alignement de domaines nématiques dont les directeurs sont parallèles au grand axe tandis que l'orientation perpendiculaire est due à l'alignement de domaines nématiques dont les directeurs sont perpendiculaires à leur grand axe. On a vu qu'il n'y a pas de preuves directes de l'existence de ces domaines mais l'analyse de nos résultats va le suggérer fortement. Nous allons discuter en détail de tout ceci dans ce qui suit.

La transition entre une mésophase smectique A et une mésophase nématique peut être du premier ou du second ordre. En étendant le modèle de Maier-Saupe aux mésophases smectiques A, McMillan (68) a calculé les variations des grandeurs thermodynamiques autour de T_{SN} et en a déduit que si la valeur d'un paramètre quantifiant la stabilité de la mésophase smectique est faible la transition est du second ordre, si elle est plus élevée elle est du premier ordre et si elle est encore plus élevée il n'y a plus de mésophase nématique et la mésophase smectique devient directement isotrope à T_{SI} . Le fait que la transition smectique A - nématique puisse avoir différentes natures se traduit par des valeurs d'enthalpie de transition très différentes. En effet les calculs de Mc Millan montrent que quand la transition est du second ordre l'enthalpie de la transition est faible et que lorsque la transition est du premier ordre l'enthalpie est élevée. Parmi les trois PCLCL que nous avons étudié, BiPA6 a justement une enthalpie de transition smectique A - nématique très faible ($\Delta H_{\text{SN}} = 0,06 \text{ J/g}$) alors que celle de P6BA-OCH₃ ($\Delta H_{\text{SN}} = 2,7 \text{ J/g}$) est des dizaines de fois plus élevée. Il est donc clair que la transformation de la mésophase smectique A en nématique nécessite beaucoup moins d'énergie pour BiPA6 que pour P6BA-OCH₃. La disparition de la structure en couche ne provoque donc qu'une perturbation faible de l'arrangement des groupes mésogènes dans BiPA6 alors que c'est l'inverse pour P6BA-OCH₃. Par conséquent la structure cristalline

liquide ressemble beaucoup à celle de la mésophase smectique A dans le cas de BiPA6 aux températures pas trop supérieures à T_{SN} alors que dans le cas P6BA-OCH₃ elle est très différente. L'orientation du grand axe perpendiculaire au directeur est probablement conservée dans la mésophase nématique de BiPA6 et les domaines ont l'allure décrite dans la figure 34b. Dans l'article montrant les résultats de diffraction des neutrons, Noirez *et al.* ont effectivement observé une légère anisotropie de la chaîne principale de BiPA6 dans ce sens. La figure 46 illustre les deux situations pouvant survenir quand la température est juste au dessus de T_{SN} . L'alignement du grand axe des domaines parallèlement à la direction du champ donne donc

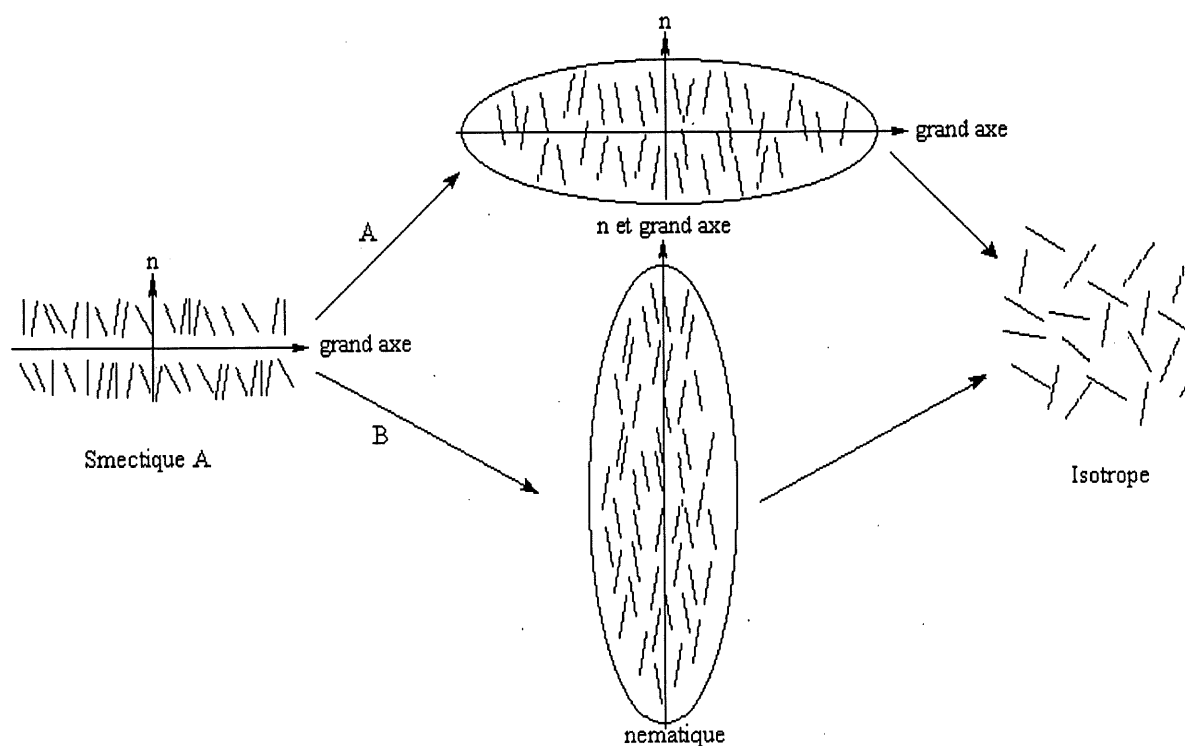


Figure 46. Représentation schématique des deux types de domaines nématiques pouvant exister au delà de la transition smectique A - nématique et en dessous de T_{NI} . En A la transition est du second ordre, ΔH est faible donc la structure de la mésophase est semblable à celle de la mésophase smectique A et en B la transition est du premier ordre, ΔH est élevée et donc il n'y a pas une telle similarité et le directeur est parallèle au grand axe.

une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire qui est bien montrée dans la figure 36 dans le cas de BiPA6 aux températures supérieures à T_{SN} . Le même résultat a été obtenu pour un PCLCL identique à BiPA6 à la seule différence qu'il contient cinq CH_2 dans le bras espaceur (69). Ce résultat indique que si la mésophase est similaire l'orientation est la même quelle que soit la parité du nombre de CH_2 dans le bras espaceur. Inversement dans le cas de P6BA- OCH_3 l'enthalpie est élevée, la transition est donc franche et les couches smectiques disparaissent rapidement. Dès que la température est supérieure à T_{SN} de quelques degrés, la forme des domaines de la phase nématique serait celle décrite par la figure 34a et l'alignement de leur grand axe le long du champ provoque une orientation des groupes mésogènes parallèle au champ, comme cela est observé expérimentalement. $P_{2, \text{més}}o$ passe rapidement d'une valeur fortement négative à une valeur fortement positive comme cela se voit dans la figure 37.

AZO- OCH_3 a une enthalpie intermédiaire entre celles des deux PCLCL précédents ($\Delta H_{SN} = 0,15$ J/g). L'inversion des orientations relatives du directeur et du grand axe lors de la transition est donc plus rapide que pour BiPA6 mais quand même moins brusque que pour P6BA- OCH_3 . Effectivement la figure 38 montre que l'orientation des groupes mésogènes de AZO- OCH_3 subit une inversion graduelle dans la mésophase nématique. Comme on vient de voir juste au dessus de T_{SN} les domaines nématiques ont leur directeur perpendiculaire au grand axe et donnent un $P_{2, \text{més}}o$ négatif. Quand la température s'élève ils prennent peu à peu la forme des domaines nématiques 'standard' de la figure 34a et $P_{2, \text{més}}o$ devient de moins en moins négatif, en d'autres termes il existe des fluctuations smectiques dans cette phase nématique qui deviennent de moins en moins nombreuses quand la température s'élève. $P_{2, \text{més}}o$ a encore une valeur nulle 7 degrés au dessus de T_{SN} . L'alignement dans le champ mécanique des domaines à ces températures donne encore une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire et $P_{2, \text{més}}o$ ne devient fortement positif que près de 20 degrés au dessus de la transition. On note, en accord avec ce que nous avons dit au début du paragraphe sur les enthalpies de transition, que l'effet de ces fluctuations smectiques est moins important que pour BiPA6, composé pour lequel $P_{2, \text{més}}o$ est encore négatif dix degrés au dessus de T_{SN} . Quand la température continue d'augmenter les fluctuations smectiques A dans AZO- OCH_3 deviennent de plus en plus faibles

et $P_{2, \text{més}}$ après étirement est positif et devient de plus en plus élevé. Si la phase nématique à haute température de BiPA6 s'étendait sur une zone de températures plus large il est probable qu'on observerait le même phénomène d'inversion du signe de $P_{2, \text{més}}$ quand la température augmente.

Enfin lors de la transition nématique réentrant - smectique A de BiPA6, on observe également une enthalpie de transition faible ($\Delta H_{\text{Nrs}} = 0,04 \text{ J/g}$). Cependant cette transformation est beaucoup moins bien comprise. Il a néanmoins été clairement montré lors de la même étude de diffraction des neutrons que précédemment que dans la mésophase nématique réentrant la conformation de la chaîne principale est prolata, c'est à dire que son rayon de giration est plus élevé dans une direction parallèle au directeur que dans une direction perpendiculaire. Les domaines dans cette mésophase ont donc la forme décrite par la figure 34a à l'inverse de ceux de la phase nématique à haute température de BiPA6. L'alignement de leur grand axe dans la direction du champ donne par conséquent une orientation des groupes mésogènes parallèle aux températures inférieures à T_{Nrs} . C'est effectivement ce qu'on observe expérimentalement. L'inversion de $P_{2, \text{més}}$ lors de la transition est brusque et indique que les domaines changent de forme rapidement.

Il faut signaler que de plus des étirements faits à différentes températures sur d'autres PCLCL dans notre laboratoire sont en accord avec les résultats précédents. Le polyacrylate P6BA, qui est similaire à BiPA6 et qui contient un groupe benzoate de phényle au lieu d'un biphenyle ne forme qu'une phase nématique. Pour ce composé $P_{2, \text{més}}$ est positif (6) pour toutes les températures. Enfin P6BMA dont la seule différence avec P6BA est qu'il contient un méthacrylate dans sa chaîne principale, est smectique et a une phase nématique à haute température large de quelques degrés dans laquelle il est probable que les domaines aient la forme de la figure 34b. Quand on l'étire on obtient une orientation des groupes mésogènes perpendiculaire dans les deux phases (70). L'ensemble des résultats relatifs à l'orientation des groupes mésogènes qui est discuté dans ce paragraphe indique donc bien que les mésophases

répondent à la force d'extension en alignant leur grand axe parallèlement à sa direction, conformément au modèle de mécanisme décrit au début du chapitre.

4-3-3 Orientation des groupes mésogènes nulle

Il a également été observé pour les trois PCLCL à des températures autour des transitions entre mésophases une orientation nulle des groupes mésogènes. Cela arrive pour BiPA6 à T_{NRS} , pour P6BA-OCH₃ à T_{SN} et pour AZO-OCH₃ également à T_{SN} . Lors de ces trois transitions il y a une inversion de l'orientation du directeur relativement au grand axe qui, comme on a vu, provoque une inversion de $P_{2, \text{mésos}}$. Il est possible qu'il existe un point précis de la transformation pour lequel le grand axe ne peut pas être déterminé, cela arrive si les domaines ont à ce moment là une forme sphérique comme le montre la figure 47. Il se peut aussi qu'à un point précis de la transformation la moitié des domaines aient leur directeur parallèle au grand axe et l'autre moitié leur directeur perpendiculaire. Or ces deux situations sont précisément les deux cas donnant une orientation nulle des groupes mésogènes vus dans la section 4-1, c'est à dire que les domaines n'ont pas d'anisotropie de forme. On note cependant des différences entre les

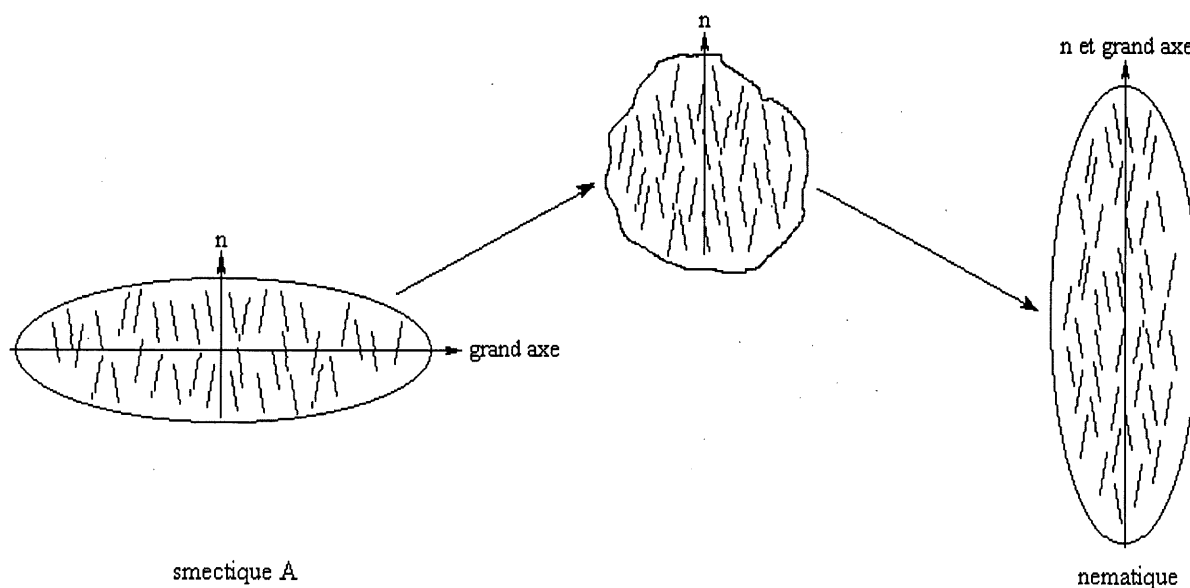


Figure 47. Transformation donnant lieu à des domaines n'ayant pas de grand axe. Ici il s'agit de la transition nématique réentrant - smectique A.

trois composés. On a vu plus haut que plus l'enthalpie de la transition est élevée, plus celle-ci est rapide. On observe le phénomène correspondant pour l'orientation des groupes mésogènes nulle. Ainsi pour P6BAOCH₃ qui a la ΔH_{SN} la plus élevée la transition est brusque et il n'y a qu'une seule température où $P_{2, \text{mésos}}$ est proche de zéro, un degré au dessus $P_{2, \text{mésos}} = 0,3$ et un degré au dessous $P_{2, \text{mésos}} = -0,3$. AZO-OCH₃ a une ΔH_{SN} faible et la transition est graduelle, on observe donc une inversion graduelle de $P_{2, \text{mésos}}$ lors de la transition et plusieurs températures pour lesquelles sa valeur est proche de zéro. On a vu que la transition nématique réentrant - smectique A est mal comprise, cependant comme ΔH_{Nrs} de BiPA6 est faible il n'est pas surprenant de noter là aussi plusieurs températures pour lesquelles $P_{2, \text{mésos}}$ est proche de zéro. Des expériences supplémentaires non présentées ici (71) ont montré que ce phénomène n'est pas dû à une cinétique de transition lente puisqu'une orientation nulle est encore observée deux heures après que le four dans lequel on fait les étirements ait atteint la température de transition. Le phénomène d'orientation des groupes mésogènes nulle est donc parfaitement compatible avec le mécanisme décrit dans la section 4-1 et rend celui-ci plus plausible.

4-3-4 Orientation de la chaîne principale

En ce qui concerne la chaîne principale, l'orientation mesurée est toujours très faible et semble être imposée par l'orientation des groupes mésogènes. Ce résultat soutient le mécanisme proposé dans la section 4-1 qui prévoit que la chaîne principale ne joue qu'un rôle secondaire lors de l'étirement des PCLCL. Dans les trois PCLCL étudiés dans ce chapitre, le bras espaceur est suffisamment long pour permettre de découpler presque entièrement les groupes mésogènes de la chaîne principale. L'orientation des mésophases par l'intermédiaire de l'alignement des domaines sous l'effet de la force d'extension est le mécanisme dominant et fixe l'orientation des groupes mésogènes. Bien qu'il y ait sûrement une interaction entre la chaîne principale et les domaines l'étirement des chaînes principales est faible et ne dicte pas l'alignement des groupes mésogènes. Il semble qu'il y ait un effet de la masse molaire. En effet dans les phases nématiques exemptes de fluctuations smectiques on observe que quand la masse augmente $P_{2, \text{chaîne}}$ tend vers des valeurs plus positives. Effectivement pour BiPA6, qui

est des trois PCLCL celui qui a la masse la plus élevée, on observe dans certains cas des valeurs supérieures à 0,1 alors que pour AZO-OCH₃, qui a la masse la plus faible, $P_{2, \text{chaîne}}$ fluctue toujours autour de zéro en raison des erreurs de mesure. Un certain enchevêtrement des chaînes, qui tend à orienter les chaînes parallèlement à l'étirement, est sans doute responsable de ce phénomène. Effectivement il a précédemment été observé dans notre laboratoire (6) qu'un PCLCL du même type que les trois précédents entièrement nématique, ou il n'y a probablement pas de fluctuations smectique A, mais ayant une masse nettement plus élevée (de l'ordre de 90 000) qui favorise beaucoup plus les enchevêtrement des chaînes donne quand il est étiré dans les mêmes conditions des valeurs de $P_{2, \text{chaîne}}$ proches de 0,2. On constate aussi que dans la phase smectique $P_{2, \text{chaîne}}$ est plus négatif pour P6BA-OCH₃ que pour BiPA6 et on retrouve le même phénomène. Afin de mieux comprendre le comportement de la chaîne principale, une expérience d'étirement dans les mêmes conditions sur un film de polyméthacrylate d'éthyle non cristallin liquide ($M_n = 126\ 000$, $T_g = 68\ ^\circ\text{C}$) a été réalisée. On a obtenu $P_{2, \text{chaîne}} = 0,24$ et $0,16$ à respectivement 85 et $123\ ^\circ\text{C}$. $P_{2, \text{chaîne}}$ est donc nettement plus élevé que quand on étire un PCLCL.

On en déduit que l'existence des mésophases inhibe l'alignement des chaînes car comme le mécanisme de la section 4-1 le décrit ce sont les domaines qui s'alignent dans le champ. Dans ces conditions le champ mécanique n'a qu'une action directe très faible sur la chaîne principale. Comme il est probable que la chaîne ait une conformation proche de la pelote statistique à l'intérieur des domaines il est normal d'observer après étirement une orientation macroscopique de la chaîne nulle. Tout ceci augmente la validité du modèle décrit au début du chapitre et les réserves relatives à la théorie de Mitchell *et al.* En effet il est peu probable qu'une orientation de la chaîne principale si faible puisse provoquer un alignement des groupes mésogènes si élevé par l'intermédiaire du mécanisme décrit par le modèle de Mitchell *et al.*

Parmi tous les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre, dans une seule condition on observe une orientation élevée de la chaîne principale: il s'agit des étirements fait sur les films les plus minces. Mais dans ce cas on a déjà dit que la mésophase est très perturbée et que le

mécanisme d'alignement n'est plus le même. Il y a probablement aussi un phénomène non négligeable d'enchevêtrement de la chaîne principale du PCLCL avec PVA qui provoque un alignement important de celle-ci avec le champ. La valeur fortement positive de $P_{2, \text{més}}_0$ dans les films les plus minces de la série est peut-être due à un effet nématique de la chaîne fortement alignée qui provoque l'orientation des groupes mésogènes parallèlement au champ. On a vu que l'inversion de l'orientation observée pour de tels films a lieu lorsque l'épaisseur du film devient inférieure à un micron et qu'une telle valeur correspond à la dimension de quelques domaines cristallins liquides. L'hypothèse d'une grande perturbation des mésophases dans de tels échantillons est donc fondée tandis que pour les films épais même si la perturbation peut se transmettre d'un domaine à l'autre, au-delà d'un certain nombre de couches l'effet n'est plus ressenti et les domaines s'alignent selon le mécanisme modèle décrit au début du chapitre. Il serait ainsi intéressant d'étudier le comportement de ces PCLCL dans une matrice polymérique avec laquelle ils ont une forte affinité chimique. Leur comportement dans le champ mécanique pourrait être fortement modifié. Cette matrice pourrait également mettre en évidence l'influence de nouveaux facteurs comme la taille des domaines sur l'alignement des mésophases.

Cela étant dit les expériences faites sur les films avec un support de PVA frotté ont clairement prouvé que l'orientation macroscopique observée dans les échantillons après étirement dans les films standard est due à l'alignement des mésophases en masse et non à un effet de surface. Dans ce sens les résultats les plus spectaculaires de cette série d'expériences sont bien sûr ceux où on observe une inversion de $P_{2, \text{més}}_0$ après l'étirement.

4-4 Conclusion

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre suggère fortement que les PCLCL réagissent à la force d'extension par l'intermédiaire des domaines cristallins liquides qui agissent comme des entités propres. Ces domaines cristallins liquides s'orientent dans le champ en alignant leur grand axe parallèlement à la direction de la force. Ainsi dans l'état

smectique le grand axe est perpendiculaire au directeur local des groupes mésogènes et donc l'orientation macroscopique des groupes mésogènes après l'étirement est perpendiculaire. Il en est de même dans un état nématique où existe des fluctuations smectiques. Dans les autres états nématiques et dans l'état nématique réentrant le grand axe des domaines serait parallèle au directeur local des groupes mésogènes, et par conséquent après l'alignement des grands axes les groupes acquièrent une orientation parallèle. Dans une zone de transition entre deux mésophases dont les orientations relatives entre les directeurs et les grands axes sont différentes, comme les transitions smectique A - nématique réentrant de BIPA6 et smectique A - nématique de P6BA-OCH₃, on peut observer une inversion brusque de l'orientation des groupes mésogènes. L'inversion de la direction de l'orientation des groupes mésogènes par la force d'extension lors d'une transition de phase smectique A - nématique dépend de la nature de la transition. Quand l'enthalpie de la transition est faible, comme pour BiPA6, la transition est probablement du second ordre. L'inversion de la direction d'orientation n'est pas observée à la température de transition. Par contre, lorsque l'enthalpie de la transition est importante, comme pour P6BA-OCH₃, la transition est probablement du premier ordre et entraîne une grande perturbation dans l'arrangement des groupes mésogènes et donc dans leur orientation par rapport au grand axe. L'inversion de l'orientation se produit donc.

Enfin on remarque que près de l'interface les mésophases sont perturbées et leur mécanisme d'alignement dans le champ est différent. L'orientation élevée de la chaîne principale suggère fortement qu'en raison de leur caractère amorphe il est probable qu'il y ait un certain mélange des deux polymères à l'interface. Dans ce cas le mécanisme n'est évidemment plus applicable et il n'est donc pas surprenant d'observer des résultats totalement différents des échantillons standard.

CONCLUSION

Les expériences décrites dans cette thèse avaient pour but d'étudier l'influence de la structure des PCLCL sur leur orientation sous l'effet d'une contrainte externe, champ magnétique ou force mécanique, et d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes impliqués lors des processus d'orientation. Notamment, en ce qui concerne l'alignement par une force mécanique on a vu qu'aucun modèle théorique existant n'explique de façon satisfaisante le comportement en orientation des groupes mésogènes dans un champ mécanique. De même, pour l'orientation par un champ magnétique, bien que le modèle décrit au chapitre 1 donne une bonne compréhension de nombreux résultats expérimentaux, dans la littérature il n'existe pas, à notre connaissance, d'études systématiques de l'orientation dans un champ magnétique de PCLCL perturbés par des réticulations de quel type que ce soit comparativement au PCLCL non modifié.

Notre étude sur l'orientation dans un champ magnétique de PCLCL contenant une concentration de groupements ioniques inférieure à 10 % a révélé des effets importants de l'agrégat ionique sur le processus d'orientation des groupes mésogènes. Dans l'ensemble, le développement de l'orientation des groupes mésogènes croît de façon exponentielle avec le temps pendant lequel le film de PCLCL reste dans le champ. En raison des difficultés expérimentales de cette étude, se traduisant par une dispersion importante des données, les vitesses d'orientation mesurées à l'aide du temps caractéristique τ comportent une erreur importante et semblent similaires à l'exception de celles de l'ionomère contenant le plus d'ions; ce dernier s'oriente plus lentement en raison du nombre élevé de réticulations physiques augmentant la viscosité du milieu. L'effet le plus évident est celui sur l'orientation maximale des groupes mésogènes, laquelle diminue lorsqu'on augmente la concentration d'ions. Nos analyses montrent que les agrégats ioniques pourraient réduire l'ordre moléculaire, mais plutôt localement. La chute de l'orientation maximale dans les ionomères est dû à un alignement partiel ou limité des directeurs des domaines cristallins liquides. L'existence des réticulations

physiques fait en sorte qu'au delà d'un certain alignement des domaines les forces de résistance élastique due à ces structures deviennent trop importantes et éventuellement arrêtent l'alignement. Nos résultats montrent également que même avec un bras espaceur flexible relativement long (5 CH_2), l'orientation des groupes mésogènes impose une forte orientation des bras espaceurs dans la même direction. L'orientation des bras espaceurs se développe aussi de façon exponentielle, et est dictée par l'orientation des groupes mésogènes. Dans la limite de précision expérimentale, l'orientation des chaînes principales est négligeable quelle que soit l'orientation des groupes mésogènes. Notre étude par le dichroïsme infrarouge donne clairement une image globale de ce qui se passe lorsqu'un PCLCL est placé dans un champ magnétique : 1) une forte orientation des groupes mésogènes induite par le champ magnétique, dont le degré dépend de la structure environnante; 2) une importante orientation des bras espaceurs imposée par l'alignement des groupes mésogènes en raison des liens covalents entre eux, laquelle peut atteindre la moitié du degré d'orientation des groupes mésogènes; 3) enfin une orientation très faible et négligeable des chaînes principales qui conservent leurs conformations isotropes.

L'étude sur l'alignement dans un champ mécanique des trois PCLCL ayant différentes mésophases a confirmé la validité d'un mécanisme que nous avons proposé, lequel explique la direction de l'orientation des groupes mésogènes par la réaction des domaines cristallins liquides comme des entités propres à la force d'extension. En effet, les domaines cristallins liquides peuvent posséder des formes anisotropes qui dépendent du type de mésophases, comme c'est le cas des couches smectiques. Lorsque les PCLCL sont soumis à une force d'extension, les domaines cristallins liquides réagissent en alignant leur grand axe dans la direction de l'étirement et, conséquemment, la direction de l'orientation des groupes mésogènes vis-à-vis de la direction d'étirement est déterminée par l'orientation des groupes mésogènes à l'intérieur des domaines relativement aux grand axe de ceux-ci. Dans le cas des phases smectiques, comme les couches smectiques s'alignent parallèlement au champ, l'orientation des groupes mésogènes est donc perpendiculaire au champ. Dans le cas des phases nématiques, l'orientation des groupes mésogènes est parallèle si le directeur est

parallèle au grand axe du domaine, et elle est perpendiculaire dans le cas contraire. Notre étude montre clairement l'existence de ces deux situations. L'orientation perpendiculaire est observée pour les phases nématiques ressemblant à une phase smectique. Ceci semble être le cas lorsque la transition smectique - nématique nécessite peu d'énergie (enthalpie de transition faible). Des éléments de couche peuvent bien exister quand il y a peu de perturbation lors du passage de l'état smectique à l'état nématique. Dans la plupart des cas, l'alignement d'une phase nématique conduit à une orientation parallèle des groupes mésogènes. Quand un PCLCL est étiré dans la zone d'une transition entre deux mésophases ayant des orientations relatives entre le directeur et le grand axe opposées, une orientation nulle des groupes mésogènes peut être induite. Nos analyses montrent que les domaines peuvent être bien alignés à ce point particulier, mais que ce résultat d'orientation nulle est possible si l'orientation des groupes mésogènes par rapport au grand axe est aléatoire.

Les résultats de nos études ont montré que le dichroïsme infrarouge est une technique efficace qui permet de calculer les paramètres d'ordre des différents groupements des PCLCL et de suivre leur cinétique d'alignement dans le champ magnétique. Elle permet d'avoir une image globale du phénomène d'orientation. La seconde étude a montré qu'il est possible d'induire un monodomaine à l'aide d'une force mécanique dans n'importe quel PCLCL, ce qui n'était pas possible auparavant. Comme dans de nombreux PCLCL, la forme des domaines cristallins liquides est déterminée par le type de mésophases et il est possible de contrôler la direction de l'orientation obtenue simplement en faisant varier la température de l'étirement. Cette technique d'alignement des PCLCL possède donc un avantage certain par rapport aux techniques basées sur l'utilisation d'un champ électrique, d'un champ magnétique ou d'un effet de surface qui donnent toujours la même orientation des groupes mésogènes sauf si on change carrément ceux-ci.

La technique d'induction d'un monodomaine par un étirement n'est pas seulement utile pour nous permettre de réaliser des études fondamentales sur l'alignement des mésophases comme celle que nous avons montré dans cette thèse, elle pourrait aussi être exploitée pour des

applications spécifiques. Par exemple, le dispositif pour l'utilisation des cristaux liquides comme matériaux électro-optiques est essentiellement composé de deux plaques de verre recouvertes d'une couche d'électrode, lesquelles sandwichent le film du cristal liquide orienté initialement par effet de surface. L'application d'un champ électrique provoque une réorientation du cristal liquide, ce qui est la base de toutes les applications. Maintenant, avec la technique d'étirement que nous avons développée, il serait possible d'obtenir la structure monodomaine pour des films épais de PCLCL, ce qui n'est pas possible avec l'effet de surface. Comme schématiquement illustré dans la Figure 48, en prenant un polymère conducteur comme film support et en plaçant le film de PCLCL entre deux tels films on peut étirer l'ensemble pour avoir le PCLCL orienté. Dans ce cas, si les films de polymère conducteur sont transparents à la lumière, ceci devient un nouveau type de dispositif électro-optique. Le défi est d'obtenir des polymères conducteurs transparents. Des recherches sont en cours sur ce genre de polymères conducteurs.

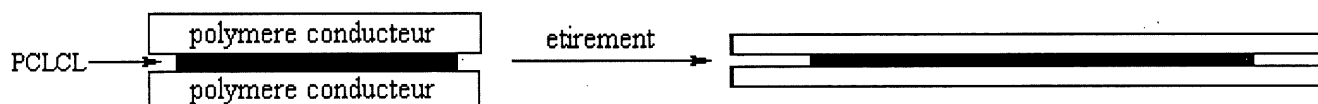


Figure 48. Conception d'un nouveau type de dispositif électro-optique pouvant être produit à l'aide de la technique d'obtention de monodomains de films de PCLCL par étirement. Le film de PCLCL est représenté en noir et les films de polymères conducteurs en blanc.

Bibliographie

1. C.B. MC ARDLE. Side-chain Liquid Crystal Polymers. Blackie, U.K., (1989).
2. A.M. DONALD et A.H. WINDLE. Liquid Crystalline Polymers. Cambridge University Press, U.K., (1992).
3. G. GALLI, E. CHIELLINI, Y. YAGCI et E.I. SERHATLI. Macromol. Chem., Rapid Commun. 14, 185 (1993).
4. M. BLANKENHAGEL et J. SPRINGER. Macromol. Chem. 193, 3031 (1992).
5. A. GOTTSCHALK et H.W. SCHMIDT. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 34 (1), 188 (1993).
6. Y. ZHAO et H. LEI. Polymer. 35, 1419 (1994)
7. P.G. DE GENNES. The Physics of Liquid Crystals (2nd ed). Clarendon Press, U.K., 1993.
8. H. FINKELMANN, H. RINGSDORF, J.H. WENDORFF. Macromol. Chem. 179, 273 (1978).
9. T. IKEDA et O. TSUTSUMI. Science. 268, 1873 (1995).
10. T. ECKERT, H. FINKELMANN, M. KECK, W. LEHMANN et F. KREMER. Macromol. Chem. Rapid Commun. 17, 767 (1996).
11. C. MAUGUIN. Bull. Soc. Fr. Miner. 34, 71 (1911).
12. R.C. MOORE et M.M. DENN. Dans High Modulus Polymers, Approaches to Design and Development Edité par A.E. Zachariades et R.S. Porter. Marcel Dekker, N. Y., 1988. Chap 6.
13. R.A. WISE, A. OLAH et J.W. DOANE. J. Phys. Colloque C1 36, 117 (1975).
14. J.S. MOORE et S.I. STUPP. Macromolecules 20, 282 (1987).
15. M.F. ACHARD, G. SIGAUD, F. HARDOUIN, C. WEILL et H. FINKELMANN. Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters) 92, 111 (1983).
16. R. C. MOORE. Thèse de doctorat. Université de Californie, Berkeley, 1986.
17. F. HARDOUIN, M.F. ACHARD, H. GASPAROUX, L. LIEBERT et L. STRZELECKI. J. of Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 20, 975 (1982).

18. C. NOEL, L. MONNERIE, M.F. ACHARD, F. HARDOUIN, G. SIGAUD et H. GASPAROUX. *Polymer* 22, 578 (1981).
19. A. ANWER et A.H. WINDLE *Polymer* 32, 103 (1991).
20. R.C. MOORE et M.M. DENN. Lawrence Berkeley Laboratory report, LBL-21921. 1986.
21. C. SIGAUD, D.Y. YOON et A.C. GRIFFIN. *Macromolecules* 16, 875 (1983).
22. M.F. ACHARD, G. SIGAUD, F. HARDOUIN, C. WEILL et H. FINKELMANN. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters)* 20, 975 (1983).
23. A.F. MARTINS, P. ESNAULT et F. VOLINO. *Phys. Rev. Let.* 57, 1745 (1986).
24. S. ZHENG-MIN, M. KLEMAN. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 111, 321 (1984).
25. V. SHIBAEV. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 243, 201 (1994)
26. S.B. DAMMAN, F.P. MERCX, et P.J. LEMSTRA. *Polymer* 34, 2726 (1993).
27. A. BRULET, F. BOUE, P. KELLER, P. DAVIDSON, C. STRAZIELLE et J.P. COTTON. *J. Phys. II* 4, 1033 (1994).
28. Y.S. FREIDZON, R.V. TALROZE, V.I. BOIKO, S.G. KOSTROMIN, V.P. SHIBAEV et N.A. PLATE. *Liq. Cryst.* 3, 127 (1988).
29. W. KAUFHOLD, H. FINKELMANN et H.R. BRAND. *Macromol. Chem.* 192, 2555 (1991).
30. N.R. BARNES, F.J. DAVIS et G.R. MITCHELL. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 168, 13 (1989).
31. R. ZENTEL et M. BENALIA. *Macromol. Chem.* 188, 665 (1987).
32. J. KUPFER et H. FINKELMANN. *Macromol. Rapid Commun.* 12, 717 (1991).
33. M. K. RANGARAMANUJAM, J. A. KORNFIELD, N. SCHWENK et C. BOEFFEL. *Macromolecules* 26, 2050 (1993).
34. H. FINKELMANN, H.J. KOCK, W. GLEIM et G. REHAGE. *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 5, 287 (1984).
35. G.R. MITCHELL, M. COULTER, F.J. DAVIS et W. GUO. *J. Phys. II* 2, 1121 (1992).
36. W. GUO, F.J. DAVIS et G.R. MITCHELL. *Polymer* 35, 2952 (1994).
37. R. ZENTEL et G.R. STROBL. *Macromol. Chem.* 185, 2669 (1984).
38. V.P. SHIBAEV. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 155, 189 (1988).
39. X.J. WANG et M. WARNER. *J. Phys. (A)* 20, 713 (1987).

40. H. FINKELMANN, W. KAUFHOLD, L. NOIREZ, A. TEN BOSCH et P. SIXOU. J. Phys. II 4, 1363 (1994).
41. P. ROCHE. Résultats non publiés.
42. Y. ZHAO et H. LEI. Macromolecules. 27, 4525 (1994)
43. V.P. SHIBAEV, S.G. KOSTROMIN et N.A. PLATE. Eur. Polym. J. 18, 651 (1982).
44. J. MARCH. Adv. Org. chem. 4th edition. Wiley and Sons, U.S.A., 1992.
45. A.S. ANGELONI, D. CARETTI, C. CARLINI, E. CHIELLINI, G. GALLI, A. ALTOMARE, R. SOLARO et M. LAUS. Liq. Cryst. 4, 513 (1989).
46. J. L. KOENIG. Spectroscopy of Polymers. Am. Soc. Of Chem., U.S.A. 1992
47. B. REGAYA et H. GASPAROUX. C.R. Acad. Sc. Paris Série B. 272, 724 (1971).
48. I. HALLER. Prog. Solid State Chem. 10, 103 (1975).
49. P. ROCHE. Résultats non publiés.
50. Y. ZHAO. Résultats non publiés.
51. C. G. BAZUIN et A. EISENBERG. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 271 (1981).
52. A. EISENBERG et M. NAVRATIL Macromolecules. 6, 604 (1973).
53. E. ROCHE. Thèse de doctorat. Université du Massachusetts, U.S.A. 1979.
54. A. MOUDDEN, A. M. LEVELUT et M. PINERI. J. Polym. Sci., Polym. Phys. 15, 1707 (1977)
55. D.J. YARUSSO et S. L. COOPER. Macromolecules. 16 1871 (1983)
56. Y.S. DING. S.R. HUBBARD, K. O. HODGSON, R. A. REGISTER et S. L. COOPER. Macromolecules. 21, 1698 (1988).
57. A. EISENBERG, B. HIRD et R.B. MOORE Macromolecules. 23, 4098 (1990).
58. A. EISENBERG, H. MATSUURA et T. TSUTSUI. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 18, 479 (1980)
59. A. EISENBERG. Contemporary Topics in Polymer Science. Vol. 3 Edit par M. Shen, Plenum Press, New York U.S.A. 1979 p 231.
60. D. C. LEE, R. A. REGISTER, C. Z. YANG et S. L. COOPER. Macromolecules. 21, 1005 (1988)
61. B. HIRD et A. EISENBERG. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 28, 1665 (1990)

62. W. J. MC KNIGHT. Structure and Properties of Ionomers. Edité par M. Pineri et A. Eisenberg, D. Reidel Publishing Co. Dordrecht, Holland, 1987.
63. D. RAHRIG et W. J. MC KNIGHT. J. Polym. Sci., Polym. Symp. 45 77 (1980).
64. H. OULYADI, F. LAUPRETRE, L. MONNERIE, M. MAUZAC, H. RICHARD et H. GASPAROUX. Macromolecules. 23, 1965 (1990).
65. W. HAASE, K. GRIESAR, E. A. SOTO BUSTAMANTE et Y. GALYAMETDINOV. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 274, 99 (1995).
66. Y. ZHAO et H. LEI. Résultats non publiés.
67. L. NOIREZ, P. KELLER et J. P. COTTON. Liq. Cryst. 18, 129 (1995).
68. W. L. MC MILLAN. Phys Rev. A. 4, 1238 (1971).
69. Y. ZHAO et G. YUAN. J. Polym. Sci., Polymer. Phys. Ed. 35, 1491 (1997).
70. P. ROCHE. Résultat non publiés.
71. P. ROCHE. Idem.